

サンドイッチ化合物を配位子とするパラジウム錯体の合成と触媒能の評価

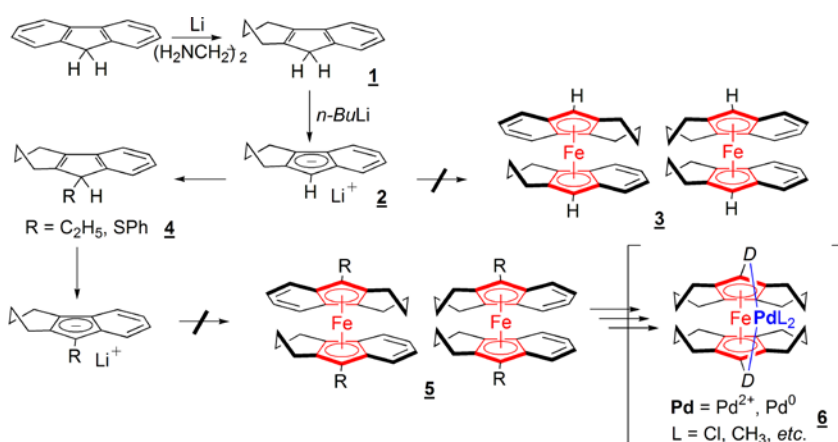
Synthesis and Catalytic Properties of Palladium Complexes with Sandwich Ligands

堀越 亮（HORIKOSHI Ryo）

【目的】 本研究の目的は、高い電子供与性と嵩高さを合わせ持つサンドイッチ化合物を配位子(5)とするパラジウム錯体を合成し、その触媒能を評価することにある。配位子に高い電子供与性と嵩高さを果たせるには、複数のアルキル基を導入するのが常法である。しかしながら、そのような配位子の合成は、一般に、高度な技術と高価な試薬を要する。本研究では、安価なフルオレンを出発物質として、比較的簡単な方法で、複数のアルキル基を持ち電子供与性に優れたサンドイッチ化合物(6)を合成する。そして、それらを配位子とするパラジウム錯体を合成し、クロスカップリング反応に対する触媒能を検証する。

【方法】 右に示した化学反応を経由して、サンドイッチ化合物を配位子とするパラジウム錯体(6)の合成を試みた。

【結果と考察】 フルオレンをバーチ還元して一方の芳香環を水素化すること、つまり、テトラヒドロフルオレン(1)の合成に成功し、そのリチオ化までは順調に進んだ。しかしながら、リチオ化体(2)と鉄(II)



供給源であるアセチルアセトナト鉄(II)無水物や塩化鉄(II)無水物との反応によるサンドイッチ化合物(3)の合成が思っていたように進まず、各種有機溶媒に不溶の黒色沈殿が生成するばかりであった。この現象は、テトラヒドロフルオレン骨格が鉄を上手にサンドイッチすることができず、結合様式を変えているうちに鉄から脱離してしまったことに起因すると考えた。そこで、反応中に結合様式を変えにくくするために、テトラヒドロフルオレンの五員環部に置換基 R を導入した分子(4)を合成し、それらと鉄(II)供給源とを組み合わせるサンドイッチ化合物(5)の合成を試みた。しかしながら、サンドイッチ化合物(5)もまた、結合様式を変えているうちにテトラヒドロフルオレン部位が鉄から脱離しているような様子を示した。それ故、本研究課題の遂行を断念した。

【結論】 サンドイッチ化合物を配位子とするパラジウム錯体(6)は、テトラヒドロフルオレン誘導体を出発原料として合成することが困難であるという結論に至った。