

チオフェンの α , β -二官能基化反応におけるヒ素配位子の効果

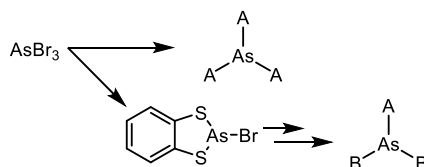
(京工繊大院工芸¹) ○山本 海星¹・隅田 滉史¹・井本 裕顕¹・中 建介¹

Effect of Arsenic Ligands on Difunctionalization of Thiophenes (¹*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Kaisei Yamamoto¹, Akifumi Sumida¹, Hiroaki Imoto¹, Kensuke Naka¹

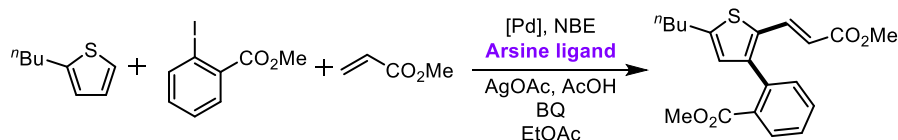
It was reported that triphenylarsine is a more effective ligand than phosphine ligands in the α,β -difunctionalization of heteroarenes with palladium/norbornene cooperative catalysts.[1] However, only triphenylarsine was examined in the reactions. The structure-activity relationship of arsine ligands and effects of arsenic have never been investigated. In this work, we prepared arsine ligand library with various electronic/steric properties through the safe and facile As-C bond formation reactions developed in our group (Scheme 1).[2] The arsine ligands were applied to the model reaction to evaluate the structure-activity relationship (Scheme 2). In addition, the effects of the electronic property and steric hindrance of the arsine ligands, as well as the difference among the coordinating elements, were investigated.

Keywords : Organoarsenic Chemistry; Pnictogen; Palladium Catalyst; C-H Bond Activation

パラジウムとノルボルネンの共同触媒を用いたヘテロアリーの二官能基化反応において、ヒ素配位子がリン配位子よりも高活性を示す例が報告されている。^[1]しかし、これらの報告において、適用されている配位子はトリフェニルアルシンに限定されており、配位子の構造と活性の相関やヒ素の効果は解明されていない。そこで本研究では当研究室で開発した安全かつ簡便なヒ素-炭素結合形成反応^[2]を用いて電子的・立体的に様々な骨格を有するヒ素配位子を合成し(**Scheme 1**)、モデル反応に適用することで構造と活性の相関を評価した(**Scheme 2**)。さらにヒ素配位子の電子状態や立体障害による影響、および配位元素間の違いによる影響を調査した。



Scheme 1. Synthesis of arsenic ligands.



Scheme 2. Difunctionalization of thiophene

[1] (a) R. Li, Y. Zhou, X. Xu, G. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18958. (b) R. Li, G. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26184. [2] (a) S. Tanaka, M. Konishi, H. Imoto, Y. Nakamura, M. Ishida, H. Furuta, K. Naka, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9587. (b) A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem.*, **2023**, *61*, 17419.