

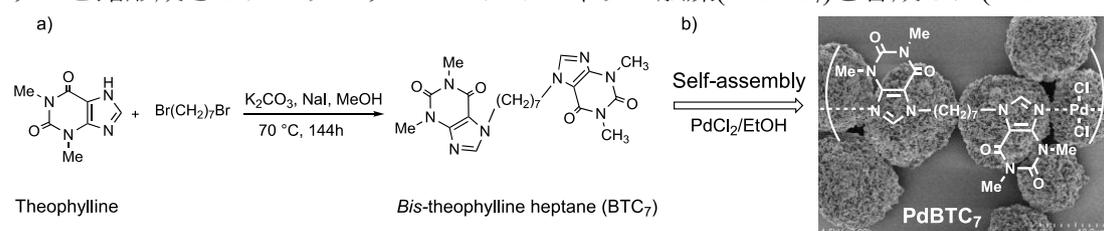
テオフィリンパラジウム触媒を用いた銅フリー菌頭カップリング反応

(神奈川大化学生命) ○貝掛 勝也・新郷 明日真・金 仁華

Copper free Sonogashira coupling reaction catalyzed by a complex of palladium-bistheophyllines (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University*) ○Katsuya Kaikake, Asuma Shingo, Ren-Hua Jin

The catalytic performance of a bisteophylline palladium catalyst (PdBTC₇), which has high catalytic activity and excellent recycling performance in the Suzuki-Miyaura coupling reaction, were investigated for the Sonogashira coupling reaction. PdBTC₇ effectively played as catalyst for the Sonogashira coupling reaction at low temperature (40 °C) under the air. Moreover, it was revealed that the reaction proceeds well without copper additive in the presence of triethylamine. *Keywords* : Theophylline; Palladium; Sonogashira coupling reaction; copper free; green catalyst

2分子のテオフィリンをヘプチル鎖により連結した配位子(BTC₇)を合成し、パラジウムと錯形成させたパラジウムビステオフィリン触媒(PdBTC₇)を合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. a) Synthesis of bis-theophylline heptane (BTC₇) as a ligand, b) the preparation of PdBTC₇ catalyst.

PdBTC₇を鈴木-宮浦カップリング反応における触媒として用いたところ、ブロモベンゼンとフェニルボロン酸を用いたモデル反応において、PdBTC₇が連続10回の使用に耐えうること、さらに、反応系中に塩素イオンを添加すると、触媒は20回のリサイクルにも適応できることが判明した¹⁾。その堅牢性から触媒をカラム充填した循環式反応装置では、驚異的な50回リサイクルも可能であった²⁾。そこで本研究はPdBTC₇触媒が菌頭カップリング反応用触媒として機能するかを検討するためハロゲン化アリルとエチニルベンゼンを基質に条件検討を行った。水/40°C/トリエチルアミンの条件下、高転化率で反応が進行した。本条件下でエチニルピリジンも容易に反応した。本触媒を用いることで、通常必要とされる銅助触媒が存在しなくても反応が効率的に進行した。すなわち、PdBTC₇は完全に銅フリーパラジウム触媒として機能することが明らかとなった。

【参考文献】 Suzuki-Miyaura coupling reaction using bis-theophylline-palladium catalyst has been reported. 1) K. Kaikake, N. Jou, G. Shitara, R.-H. Jin, *RSC Advances.*, **2021**, 11, 35311–35320. 2) K. Kaikake, K. Matsuo R.-H. Jin, *Catal. Commun.*, 181 **2023**, 106727.