

ジチオレートを脱離基として用いた AB₂ 型ヒ素化合物の合成法の開拓

(京工繊大院工芸) ○隅田 滉史・井本 裕顕・中 建介

Development of Synthetic Methodology for AB₂-type Arsines by Using Dithiolate as a Leaving group (Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology)

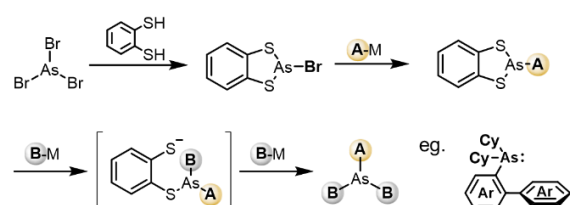
○Akifumi Sumida, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

The palladium catalyzed cross-coupling reactions are widely used in various fields, and ligands are one of the most important factors for activity and selectivity. Today, the mainstream of the ligands is organophosphorus. On the other hand, some organoarsenic ligands show higher activity and selectivity in some reactions compared with organophosphorus ones. However, there are few reports of arsine ligands, which are attributed to their synthetic methods. The conventional methods need highly toxic and volatile precursors. Herein, we have developed the safe and facile synthetic methodology for AB₂-type organoarsenic to construct the arsine ligand library. In addition, the arsine ligands are applied for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

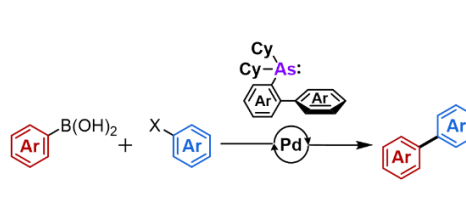
Keywords : *Organoarsenic; AB₂-type Arsine; Buchwald-type Ligand; Palladium; Cross-coupling Reaction*

金属触媒によるカップリング反応は様々な分野において重要な反応であり、配位子は反応性や選択性を決定する重要な要素の一つである。現在の主流はリン配位子であり盛んに研究が行われている。一方でヒ素配位子はリン配位子よりも高活性¹、高選択的²な触媒能を示す例が報告されている。このように配位子としての可能性を秘めているのにも関わらず、優れたヒ素配位子の報告例は極めて少ない。これはヒ素化合物の合成を行う上で危険な前駆体を用いる必要があり³、さらに合成法の少なさが原因である。そこで本研究では AsBr₃ に対して適切な脱離基を導入し、その反応性を制御することで安全かつ簡便な AB₂ 型ヒ素化合物の合成法の開発に着手した。1,2-Benzenedithiol と不揮発性の AsBr₃ を反応させることで、高選択的にモノハロゲン化ヒ素の合成に成功した。これと求核剤との反応性を調査した結果、種々の置換基を収率よく導入が可能であった。さらに As-S 結合はグリニャール試薬等の求核剤と反応させることで開裂し、ジチオール脱離を伴ってヒ素上に更なる置換基の導入できることがわかった。この反応を利用し種々の電子リッチな AB₂ 型ヒ素配位子ライブラリーの構築に成功した。この反応を利用して合成した Buchwald 配位子のヒ素類縁体を鈴木宮浦カップリングに適用することで、これらの配位子の活性を調査した。

Synthetic scheme



Suzuki-Miyaura cross-coupling



[1] V. Farina, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585. [2] Z. Dong, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5887. [3] V. Matuska, *et al. Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3064.