

アニオン性 Pd(0)アルキルおよびアリール錯体の合成と反応性

(阪公大院理¹⁾) ○宮崎 十志¹・亀尾 肇¹・松坂 裕之¹

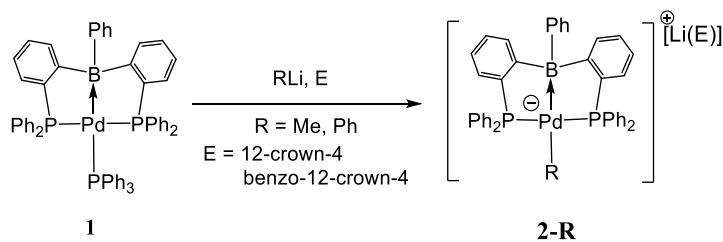
Synthesis and Reactivity of Alkyl and Aryl Pd(0) Anions

(¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Tokoro Miyazaki,¹ Hajime Kameo,¹ Hiroyuki Matsuzaka¹

Anionic M(0) complexes (M = Group 10 metals) have been proposed as active species in a variety of coupling reactions. However, structural determinations of these highly nucleophilic species have rarely been realized. Recently, we have synthesized and structurally characterized anionic Pd(0) and Pt(0) complexes with diphosphine-borane (DPB) ligands.^{1,2} In this study, we report the synthesis of anionic alkyl and aryl Pd(0) complexes for the first time and aim to realize catalytic cross coupling reactions using Pd(0) anions (Scheme 1). The desired anionic Pd(0) complexes **2-R** were synthesized in good yields through the reactions of the Pd(0) complex **1** with organolithium reagents in the presence of 12-crown-4-ether. Moreover, we investigated catalytic reactions of Aryl halide with organolithium reagent using Pd(0) anions **2-R**.

Keywords : Pd, Anionic complexes, Cross coupling

アニオン性 10 族 0 価錯体は、様々なカップリング反応の活性種として提案されている。しかしながら、それらの高度に求核的な化学種の構造解析はほとんど実現されていない。最近、所属グループでは、ボラン配位子の σ-電子受容性による求核的な中心金属の安定化効果に着目して、DPB (diphosphine-borane) 配位子を有するアニオン性 Pd(0) および Pt(0) 錯体を合成し、その構造解析を実現した^{1,2)}。本研究では、アニオン性 Pd(0) 錯体が鍵となるクロスカップリング反応を実現することを目的として、アルキルやアリールを有するアニオン性 Pd(0) 錯体を合成した (Scheme 1)。具体的には、錯体 **1** と有機リチウム試薬を 12-crown-4-ether 存在下で反応させることにより、アニオン性 Pd(0) 錯体 **2-R** を良好な収率で得た。さらに、ハロゲン化アリールと有機リチウム試薬を基質とし、アニオン性 Pd(0) 錯体 **2-R** が鍵となる触媒反応を検討した。



Scheme 1. Synthesis of anionic Pd(0) alkyl and aryl complexes **2-R**

- 1) H. Kameo, J. Yamamoto, A. Asada, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18783-18787.
- 2) H. Kameo, Y. Tanaka, Y. Shimoyama, D. Izumi, H. Matsuzaka, Y. Nakajima, P. Lavedan, A. Le Gac, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202301509.