

パラジウム触媒によるカップリング反応への利用を目的とした側鎖にアニオン種を導入したリン配位子の合成

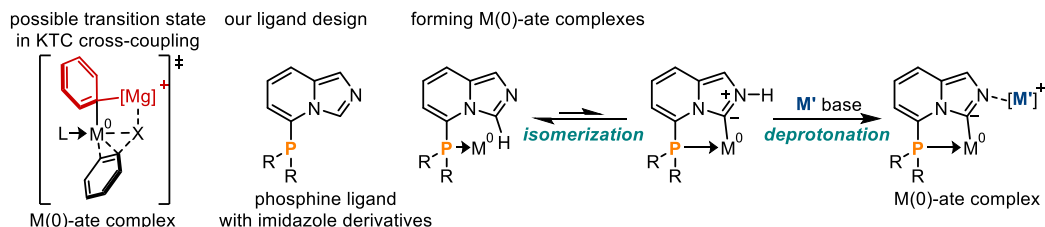
(京大理¹・京大白眉²・京大院理³・北大院薬⁴) ○同前 慎太郎¹・吉野 達彦²・東田 皓介³・松永 茂樹^{3,4}

Preparation of Anion Moiety-tethered Phosphine Ligands for Palladium Catalysts in Cross-coupling Reaction (¹Faculty of Science, Kyoto Univ., ²The Hakubi Center, Kyoto Univ., ³Graduate School of Science, Kyoto Univ., ⁴Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido Univ.) ○Shintaro Dozen,¹ Tatsuhiko Yoshino,² Kosuke Higashida,³ Shigeki Matsunaga^{3,4}

Transition metal-catalyzed coupling reaction continue to be an attractive research field in organic chemistry, particularly in addressing the challenge of transforming unreactive chemical bonds. The Kumada-Tamao-Corriu-type cross-coupling reaction using Grignard reagent as nucleophiles is a prominent reaction for activating such unreactive bonds through an oxidative addition process.¹ Electron-rich M(0)-ate complexes are the plausible active species for cleaving unreactive bonds through cooperative action with Mg cation as Lewis acid.² In this context, we have designed novel phosphine ligand containing imidazole derivatives as an anion moiety, capable of forming M(0)-ate complex through isomerization and deprotonation. In this contribution, we introduce synthetic protocol for the novel phosphine ligands and evaluation of the catalytic performance with palladium and the phosphine ligand.

Keywords : Cross-coupling Reaction; Palladium Catalyst; Phosphine Ligand; Cooperative Catalysis

遷移金属触媒によるカップリング反応は現在においても反応の高効率化が求められている。特に、不活性結合の活性化を伴うカップリング反応は、従来使用できなかった化学資源の有効活用を可能とするため魅力的である。不活性結合の酸化的付加による活性化を経るクロスカップリング反応には Grignard 試薬を用いた熊田-玉緒-Corriu 型反応が頻用される¹⁾。これは、低原子価金属錯体に Grignard 試薬が配位することで生じる電子豊富なアート型錯体が酸化的付加に対し高活性であり、かつ Mg と遷移金属の協働作用により不活性結合を高度に活性化できるためであると考えられている²⁾。上記の背景のもと、異性化及び脱プロトン化によって Grignard 試薬を要さずともアート型錯体を形成することが期待できるイミダゾール類縁体を有するリン配位子を新規に設計しカップリング反応に対する活性評価を行ったため報告を行う。



- 1) (a) Tobisu, M.; Chatani, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1717; (b) Ma, R.; Hu, H.; Li, X.; Mao, G.; Song, Y.; Xin, S. *Catalysts* **2022**, 12, 1665.
- 2) Ogawa, H.; Uchiyama, M.; Wang, C.; Minami, H.; Ozaki, T.; Komagawa, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13904.