

## フッ化アシルを用いたアシルパラジウム錯体の合成とその反応性

(東理大理工) ○服部 寛之・荻原 陽平・坂井 教郎

Formation of Acyl Palladium Complexes Derived from Acyl Fluorides, and Its Reactivity  
(Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Hiroyuki Hattori, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

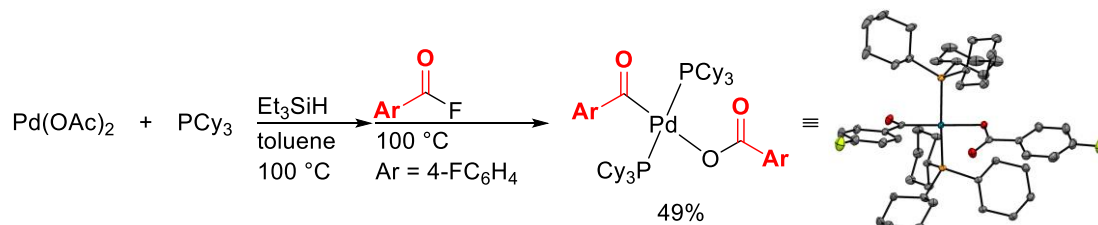
In recent years, acyl fluorides have been widely researched in the field of transition-metal-catalyzed transformations<sup>1)</sup>. Our group has reported several palladium/phosphine-catalyzed conversions of acyl fluorides, which were utilized as an acyl, an aryl or a fluorine source<sup>2)</sup>. In this study, we found that stoichiometric reactions of acyl fluorides with palladium complexes result in the formation of acyl palladium species.

A mixture of palladium diacetate and tricyclohexylphosphine in toluene was treated with triethylsilane at 100 °C. The reaction mixture was successively reacted with 4-fluorobenzoyl fluoride at 100 °C, affording the corresponding acyl(carboxylato)palladium in 49% yield. The complex was characterized by <sup>19</sup>F NMR, <sup>31</sup>P NMR and X-ray crystallography. Furthermore, its reactivity was investigated.

**Keywords :** Acyl Fluoride; Acyl(carboxylato)palladium; Phosphine Ligand

カルボン酸誘導体のひとつであるフッ化アシルは、近年遷移金属触媒を用いた分子変換法が盛んに開発されている<sup>1)</sup>。当研究室では、適切なパラジウム触媒とホスフィン配位子を作用させることで、フッ化アシルをアシル、アリールあるいはフッ素源として利用できることを報告している<sup>2)</sup>。今回我々は、フッ化アシルと化学量論量のパラジウム錯体を反応させると、アシルパラジウム錯体が形成されることを見出した。

酢酸パラジウムとトリシクロヘキシルホスフィンに対して段階的にトリエチルシランおよび 4-フルオロベンゾイルフルオリドを加え反応させたところ、フッ化アシルに由来するアシル(カルボキシレート)パラジウムが 49%の収率で得られた。この錯体の構造は、<sup>19</sup>F NMR、<sup>31</sup>P NMR および単結晶 X 線構造解析により決定した。さらに、単離したアシル(カルボキシレート)パラジウム錯体を用いて、種々の反応性の調査をおこなった。



1) Y. Ogiwara, N. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 574–594.

2) (a) Y. Ogiwara, Y. Sakurai, H. Hattori, N. Sakai, *Org. Lett.* **2018**, 20, 4204–4208. (b) Y. Ogiwara, S. Hosaka, N. Sakai, *Organometallics* **2020**, 39, 856–861.