二核パラジウム錯体による芳香族 N-複素環化合物の 光触媒的 C-H ハロゲン化反応

(東大生研) ○劉 紹亭・津端 崇元・村田 慧・石井 和之

Photocatalytic C–H Halogenation of *N*-Hetrocyclic Aromatic Compounds by a Dinuclear Palladium Complex (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) \bigcirc Shaoting Liu, Takayuki Tsubata, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Half-lantern-type d⁸-d⁸ complexes are known to show Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) transitions based on their metal-metal interaction in visible region. Our group previously reported the development of catalytic organic molecular transformations based on the MMLCT excited state. In this study, we aimed at development of the photocatalytic C–H halogenation. Through the screening of reaction conditions, the half-lantern-type dinuclear palladium complex was found to catalyze the C–H halogenation of aromatic *N*-heterocyclic compounds under visible light irradiation at room temperature.

Keywords: palladium; photocatalyst; C-H functionalization

ハーフランタン型の d⁸-d⁸ 二核錯体 (**Fig. 1**) は、可視光領域において、金属ー金属間相互作用に基づく電荷移動遷移 (MMLCT: Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer)を示す。この MMLCT 励起状態は、原子引き抜きなど特異な反応性を示すことが知られている ¹⁾。当研究室では、以前、この MMLCT 励起状態を利用した光触媒的有機分子変換反応を見出した ²⁾。そこで本研究では、さらに多様な光触媒反応の開発を目指

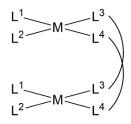


Fig. 1 The structure of Half-lantern-type complex

し、種々の配向基を有する基質について検討を行った。その結果、ハーフランタン型 二核パラジウム触媒を用いると、室温・可視光照射下で芳香族 N-複素環化合物の C-H ハロゲン化反応が触媒的に進行することを見出した (Scheme 1)。本発表では、触 媒条件の検討および量論反応の結果について詳細を報告する。

Scheme 1

- 1) V. Sicilia, M. Baya, P. Borja, A. Martín, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 7316.
- 2) T. Tsubata, K. Murata, K. Ishii, 錯体化学会第 69 回討論会, 2Da-03.