

4-ホスフィノアクリジン配位子を有するパラジウム触媒によるハロゲン化アリールとカルボン酸の可視光クロスカップリング反応の開発

(東工大理¹) ○井上 智仁¹・鳥海 尚之¹・岩澤 伸治¹

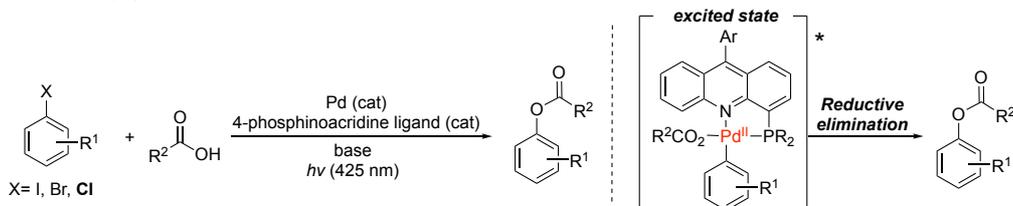
Visible light-driven cross-coupling reaction of aryl halides with carboxylic acids catalyzed by a palladium complex bearing a 4-phosphinoacridine ligand (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Tomonori Inoue,¹ Naoyuki Toriumi,¹ Nobuharu Iwasawa¹

Visible light-driven reactions catalyzed by transition metals and photosensitizers have recently attracted much attention to control electronic properties of active metal species. To use light energy more efficiently, new designs for ligands and catalysts, which can be directly excited by visible light, should be developed. Herein we have designed 4-phosphinoacridine bidentate ligands with a visible light-absorbing and electron-accepting acridine moiety. Using phosphinoacridine-Pd catalysts, a cross-coupling reaction of aryl halides with carboxylic acids has been achieved under visible light-irradiation. This reaction is applicable to various aryl iodides, bromides, and chlorides with electron-donating substituents, and shows different reactivity compared with the reported Ni/photosensitizer system.¹⁾ This is a very rare example for photoreductive elimination from Pd(II) complexes.

Keywords : palladium; cross-coupling reaction; photo reaction; acridine

近年、遷移金属錯体と光増感剤を用いて金属中心の電子状態を制御する、可視光駆動形の触媒反応が注目されている。一方で、光エネルギーの効率的な利用の観点からは、直接遷移金属錯体を可視光で励起し高反応性活性種を生成することのできる新たな配位子・触媒設計が望まれる。

そこで我々は、可視光領域に強い吸収を示し、かつ電子不足なアクリジン骨格の4位にホスフィノ基を導入した二座配位子を設計した。すなわち、本配位子を有する遷移金属錯体は可視光励起により金属中心からアクリジンへの電子移動が進行し、系中で電子不足な高活性金属中心を効率的に形成することが可能であると想定した。このような触媒設計に基づいて各種検討を行った結果、Pd 触媒を用いたハロゲン化アリールとカルボン酸のクロスカップリング反応が可視光照射下で円滑に進行した。本反応は、電子供与基を有する種々のヨウ化、臭化、塩化アリールに適用可能であり、Ni触媒と光増感剤を用いた既存の反応系とは異なる基質適用範囲を示した¹⁾。さらに本反応は、Pd(II) からの光還元的脱離が進行する稀な例であり、意義深い。



1) MacMillan, D. W. C. *et al. Science*, **2017**, *355*, 380.