

## パラジウム錯体を用いたゲルマニウム–炭素結合のアリール化

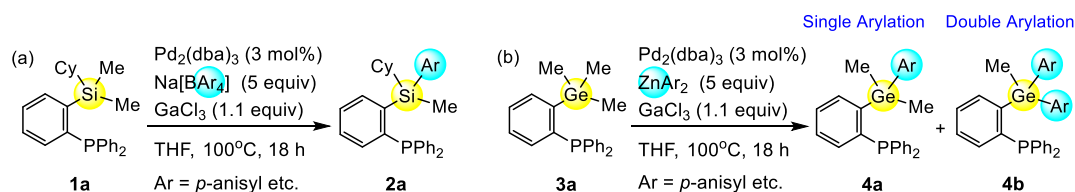
(阪公大) ○大石 貫太・虫明陽大・亀尾 肇・松坂裕之

Palladium-Catalyzed Arylation of Ge–C bond (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Kanta Ooishi, Akihiro Mushiake, Hajime Kameo, Hiroyuki Matsuzaka

Recently, our group reported the catalytic arylation of methylsilanes using external arylation reagents thanks to the cooperation between Lewis acid and Pd catalyst (Figure 1a).<sup>1</sup> In general, organosilane serves as a better transmetalation reagent than organogermane, and therefore the catalytic arylation of Ge–C bond may be more challenging. In this study, the catalytic arylation of Ge–C bond was investigated on the basis of our finding about the catalytic arylation of methylsilanes. When GaCl<sub>3</sub> and ZnAr<sub>2</sub> (Ar = Ph) were employed as Lewis acid and arylation reagent, respectively, mono- and bis-arylation products were obtained in good yields. The scope of arylation reagents allows the synthesis of various mono-arylation products, in which the catalysis proceeded well even in the presence of electron-withdrawing and –donating substrates.

**Keywords :** Germanium; Bond Activation; Palladium; Lewis Acid; Coupling Reactions

我々のグループでは、パラジウム錯体とルイス酸の協同効果を鍵要素とすることで、外部アリール化剤を用いるメチルシランのアリール化反応を開発している (Figure 1a)<sup>1</sup>。有機ケイ素試薬は有機ゲルマニウム試薬よりも優れたトランスメタリゼーション試薬であり、有機ゲルマニウムの Ge–C 結合の触媒的変換はより挑戦的な課題と言える。そこで、本研究では、メチルシランのアリール化反応の知見を基に、Pd 触媒を用いてメチルゲルマンのアリール化に取り組んだ。その結果、ルイス酸およびアリール化剤として、それぞれ GaCl<sub>3</sub> と ZnAr<sub>2</sub> (Ar = Ph) を用いることで、モノおよびビスアリール化生成物が良好な収率で得られる事を見出した (Figure 1b)。さらに、アリール試薬を検討して、強固な Ge–Me 結合のアリール化を実現しつつ、様々な官能基 (Cl, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OMe, NPh<sub>2</sub>) を有するアレーンを導入できることを明らかにした。



**Figure 1** (a) Pd-catalyzed Si–Me arylation. (b) Pd-catalyzed Ge–Me arylation.

1) A. Mushiake, H. Kameo, H. Matsuzaka, The 48<sup>th</sup> Symposium on Main Group Element Chemistry. OA-20 (2022).