

テトラゾリウム系メソイオン化合物によるパラジウム錯体の合成

(名工大院工) ○倉林 秀明・平下 恒久

Synthesis of palladium complexes with mesoionic tetrazolium compounds as ligands
(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○KURABAYASHI
Hideaki, HIRASHITA Tsunehisa

Mesoionic compounds are heterocyclic compounds in which both the negative and the positive charge are delocalized. The negatively charged exocyclic atom is expected to coordinate to a metal center as a strong ligand, while only a few palladium complexes with mesoionic compounds have been reported.¹ We report here that synthesis and characterization of palladacycles derived from 1,3-diaryltetrazolium mesoionic compounds.

1-Mesityl-3-phenyltetrazolium-5-olate (**1**) underwent palladation with Pd(OAc)₂ at the ortho position of the 3-phenyl group, while ortho-palladation occurred at the 1-phenyl group when 1,3-diphenyltetrazolium-5-amide derivative (**2**) was employed. The X-ray single crystal analysis of resulting complexes, mesoionic olate **1**, and amide **2** showed that the distances of the exocyclic O-C bond and exocyclic N-C bonds were close to the length of double bond, and they were not significantly changed through the palladation.

Keywords : Mesoionic compounds, Palladium complexes

メソイオンとは、
単一の極限構造で満
足に表現し得ない複
素5-6員環ベタインの
総称であり、環外原子
に配位能を有する配
位子となることが期待される。
しかしながら、メソイオン化合
物の環外原子が配位したパラジ

ウム錯体の例は少ない¹。特にテトラゾリウム系メソイオン化合物を配位子としたパラジウム錯体は報告例がなく、その配位子としての性質はほとんど知られていない。本研究では、環外に酸素、或は窒素原子を有するテトラゾリウム系メソイオン化合物を配位子とし、種々のパラジウム錯体の合成を行った。

オレート **1** 及びジアミド **2** を酢酸パラジウムと反応させると、**1** では環内窒素が配位し 3 位 Ph 基にパラデーションした錯体 **3** を (Eq. 1)、**2** では環外窒素が配位し 1 位 Ph 基にパラデーションした錯体 **4** を与えた (Eq. 2)。**3** の単結晶 X 線構造解析には MeCN にて再結晶した **3'**を用いた。単結晶 X 線構造解析により 5 位 C-環外 O 結合 (**1**: 1.221 Å, **3'**: 1.215 Å) 及び 5 位 C-環外 N 結合 (**2**: 1.279 Å, **4**: 1.273 and 1.289 Å) は 2 重結合性であり、錯形成によってその結合長に大きな変化がないことを示した。

1) (a) Kalinin, V. N. et al. *Polyhedron*, **2009**, 28, 2411–2417. (b) Bantreil, X. et al. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 15753–1561. (c) Yan, X. et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, 34, e5885.

