

PAIP ピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成と反応性

(京大院工) ○浅野勇翔・長瀬光太郎・原尚史・仙波一彦・中尾佳亮

Synthesis and Reactivity of Nickel Complexes Bearing a PAIP Pincer Ligand (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hayato Asano, Kotaro Nagase, Naofumi Hara, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao

Group 13 metalloligands have received attention due to their high σ -electron donicity and Lewis acidity derived from the low electronegativity and a vacant p orbital of group 13 elements. Consequently, transition-metal complexes with a group 13 metalloligand exhibit distinct reactivity toward a variety of Lewis basic substrates through cooperative action of the two metals.

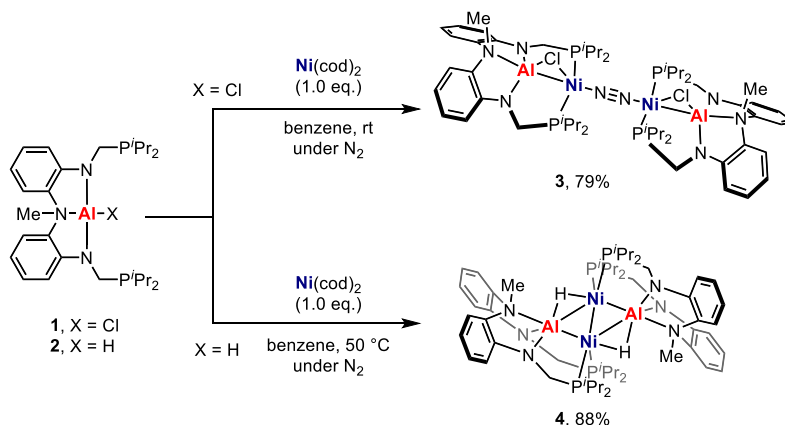
Here, we report the synthesis of nickel complexes bearing an aluminum pincer ligand and the reactivity of the resulting aluminum–nickel bimetallic complexes.

Keywords : metalloligand; aluminum; nickel; bimetallic complexes

第13族元素配位子は、電気陽性な第13族金属元素に由来する高い σ 電子供与性と、空のp軌道に由来するルイス酸性を有する。そのため、第13族元素配位子を有する遷移金属錯体は、両金属の協働作用によるユニークな結合活性化が可能となる¹⁾。今回我々は、アルミニウム／ニッケル協働触媒系が不活性 σ 結合の切断に高活性であることに着目し²⁾、アルミニウム含有ピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成および反応性を調べた。

PAIP ピンサー配位子 **1** と等量の $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (cod: 1,5-cyclooctadiene) を窒素雰囲気下、ベンゼン中、室温で反応させたところ、アルミニウム–ニッケル複核錯体 **3** を収率 79% で得た (スキーム 1)。さらに、Al 上に H を有する PAIP ピンサー配位子 **2** と等量の $\text{Ni}(\text{cod})_2$ をベンゼン中 50 °C で反応させると、錯体 **4** が収率 88% で得られた。これらの錯体の構造は、各種 NMR および単結晶 X 線構造解析によって同定した。

Scheme 1



- 1) a) J. Takaya *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1964. b) Y. Nakao *et al.* *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1626. c) T. Komuro, Y. Nakajima, J. Takaya, H. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214837.
- 2) a) Y. Nakao, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242. b) Y. Nakao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 731.