

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:40 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：岩崎 孝紀、石田 真太郎

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[F1234-1am-01]

新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランの選択的合成○石川 朋樹¹、石田 真太郎¹、岩本 武明¹ (1. 東北大院理)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[F1234-1am-02]

新規ペルシラ[n]スタファンの合成

○森野 透広¹、石田 真太郎¹、岩本 武明¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[F1234-1am-03]

ペルメチルオリゴシランの薄膜形成に及ぼすケイ素原子数の効果

○木暮 将宏¹、田中 智大、久新 莊一郎¹ (1. 群馬大学)

◆ 英語

10:00 ~ 10:10

[F1234-1am-04]

Comparing and Contrasting Alumannyl Complexes of Early Transition Metals

○Pavel Zatsepin¹, Takumi Moriyama¹, Chaoqi Chen¹, Satoshi Muratsugu¹, Mizuki Tada¹, Makoto Yamashita¹ (1. Nagoya University)

◆ 英語

10:10 ~ 10:20

[F1234-1am-05]

フェナレニル骨格を基盤とする三座配位子を有するニッケル1価錯体の物性と反応性

○野口 輝¹、兒玉 拓也^{1,2}、吉川 聡一³、山添 誠司³、鳶巣 守^{1,2} (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 東京都立大学大学院理学研究科)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[F1234-1am-06]

フェナレニル骨格を基盤とする二座配位子を有するニッケル1価錯体の合成、物性、および反応性

○有馬 大貴¹、兒玉 拓也^{1,2}、吉川 聡一³、山添 誠司³、鳶巣 守^{1,2} (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 東京都立大学大学院理学研究科)

10:30 ~ 10:40

休憩

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[F1234-1am-07]

シクロヘキサン環を骨格構造とした三脚型シッフ塩基配位子を用いた 3d 金属錯体の合成および性質

○大川 真輝¹、高原 一真²、磯部 寛³、三橋 了爾⁴、鈴木 孝義³ (1. 岡山大院環境生命自然、2. 岡山大院自然、3. 岡山大基礎研、4. 金沢大国際基幹教育院)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[F1234-1am-08]

トリス(ビフェニルジイル)金属錯体の合成，構造および光物性

○原 正宜¹、廣岡 佑子、岩崎 孝紀¹、野崎 京子¹ (1. 東大院工)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[F1234-1am-09]

窒素上に強力な電子求引基を持つ新規 π 受容性NHCおよび遷移金属錯体の合成と性質

○荒巻 侑夏¹、古久保 穂孝²、道上 健一^{1,2}、植田 光洋^{1,2}、大橋 理人^{1,2} (1. 阪公大院理、2. 阪府大院理)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[F1234-1am-10]

テトラピラゾリルエテンを架橋配位子とする異種二核錯体の合成

○川俣 壮慶¹、武政 雄大²、岩崎 孝紀²、野崎 京子² (1. 東京大学工学部、2. 東京大学大学院工学系研究科)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[F1234-1am-11]

ビス（ピナコラトボリル）メチル基を有する種々の11族金属錯体の求電子試薬に対する反応性

○松崎 光真¹、真島 和志²、草本 哲郎¹、劔 隼人¹ (1. 阪大院基礎工、2. 阪大院薬)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[F1234-1am-12]

亜鉛（II）イオンによるシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の分解および異性化反応

○東條 敏史¹、Surajit Halder¹、中村 光希¹、山田 泰之³、佐藤 玄⁴、青木 伸^{1,2} (1. 東理大院薬、2. 東理大総研院、3. 名古屋大院理、4. 山梨大院総合研究部)

新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランの選択的合成

(東北大院理) ○石川 朋樹・石田 真太郎・岩本 武明

Selective Synthesis of New Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilanes (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Tomoki Ishikawa, Shintaro Ishida, and Takeaki Iwamoto

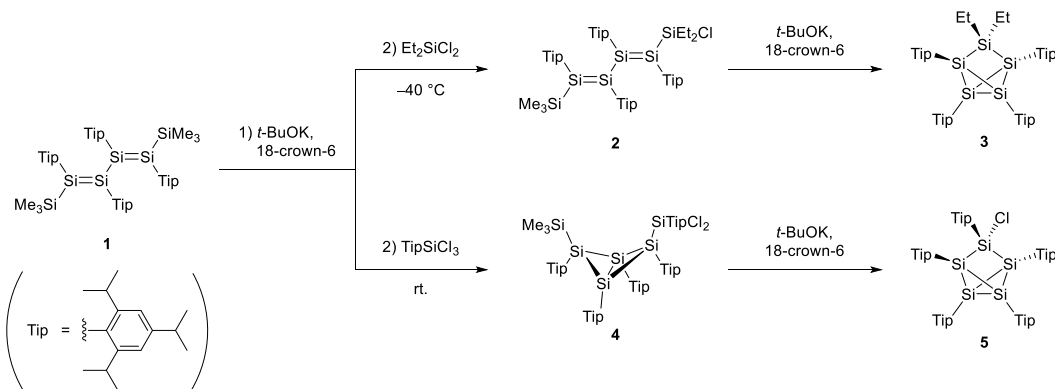
Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilane is one of the intriguing molecular silicon clusters featuring a highly distorted silicon skeleton. The introduction of functional groups on the silicon framework makes it a useful precursor to new saturated and unsaturated molecular silicon clusters. Herein we report selective synthesis of new tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilanes **3** and **5** via functionalization of stable tetrasilane-1,3-diene **1**. The molecular structures, electronic properties, and some reactivity of the new silicon clusters will be discussed.

Keywords : Silicon Chemistry; Tetrasilane-1,3-diene; Silicon Cluster

有限個のケイ素原子により構成されるクラスター（分子状ケイ素クラスター）は、その特徴ある構造や電子状態が注目されている。特に官能基を持つ分子状ケイ素クラスターはさらなる反応により、さらに複雑な分子状ケイ素クラスターの前駆体になる可能性を秘めている。そのような分子状ケイ素クラスターの中でも、トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランは、ビシクロ[1.1.0]テトラシランの 2,4 位がシリレンで架橋された高度に歪んだケイ素骨格を持つ化合物であり、これまでにいくつかの例が報告されている¹。

最近、テトラシラ-1,3-ジエン **1** の官能基化反応を検討している途上、新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランを **3** 及び **5** を、それぞれ異なる合成方法で合成した(Scheme 1)。本発表では、これらの化合物の合成、構造と反応性の詳細について述べる。

Scheme 1.



1) a) V. Ya. Lee, T. Yokoyama, K. Takanashi, A. Sekiguchi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8401. b) T. M. Klapötke, S. K. Vasisht, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3256. c) Y. Heider, P. Willmes, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19498. d) J. Keuter, A. Hepp, C. G. Daniliuc, M. Feldt, F. Lips, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21761.

新規ペルシラ[n]スタフアの合成

(東北大院理¹⁾ ○森野 透広¹・石田 真太郎¹・岩本 武明¹

Synthesis of New Persila[n]staffanes (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*)

○Yukihiro Morino,¹ Shintaro Ishida,¹ Takeaki Iwamoto¹

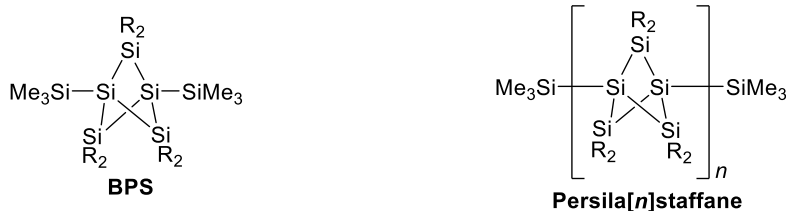
Bicyclo[1.1.1]pentasilanes (BPS) are characteristic σ -conjugation units and their oligomers (persila[n]staffane) exhibit characteristic σ conjugation due to the substantial interactions between the BPS moieties.^{1,2} However, persila[n]staffanes with more than three BPS units ($n \geq 4$) remain unknown due to their low solubility. Herein we synthesized new BPS units substituted by longer alkyl chains to improve the solubility of the resulting persila[n]staffanes. Using the new BPSs, we examined the synthesis of new persila[n]staffanes.

Keywords : Oligosilane, Oligomerization, Synthesis, Solubility

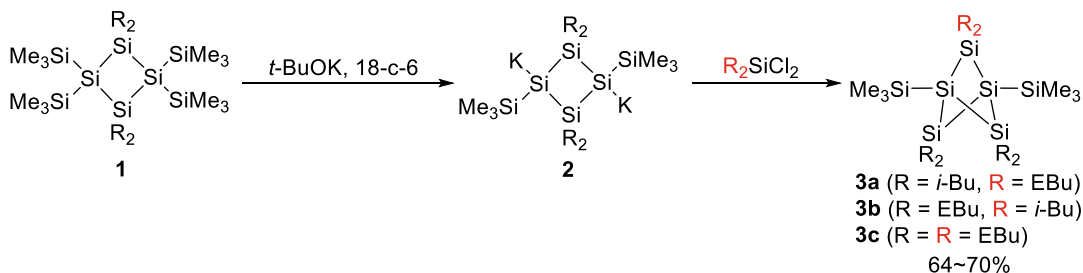
ケイ素-ケイ素単結合を主鎖に持つオリゴシランは結合電子が主鎖上で非局在化する σ 共役を示し、この σ 共役はケイ素主鎖の配座の影響を大きく受けることが知られている。当研究室はケイ素-ケイ素結合が三次元的に固定されたビスクロ[1.1.1]ペンタシラン (BPS)をユニットとした直線状オリゴシラン (ペルシラ[n]スタフア)を合成し、BPS ユニットの増加とともに効率的に σ 共役が拡張することを明らかにしている^{1,2}。しかし、BPS ユニットの増加とともに著しく溶解性が低下し、BPS ユニットの4以上のペルシラ[n]スタフアの合成は達成されていなかった。

本研究では、長鎖ペルシラ[n]スタフアの合成を目指し、溶解性を向上させた新規BPS **3**を合成した。側鎖として長鎖アルキル基を用いることで、溶解性がこれまでに合成したものより著しく向上した。この溶解性が向上したBPSを用いたペルシラ[n]スタフアの合成も述べる。

Chart 1



Scheme 1 (EBu = 2-ethylbutyl)



1) Iwamoto, T.; Tsushima, D.; Kwon, E.; Ishida, S.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2340–2344. 2) Yokouchi, Y.; Iwamoto, T. *Organometallics* **2020**, *39*, 3301–3305.

ペルメチルオリゴシランの薄膜形成に及ぼすケイ素原子数の効果

(群馬大院理工) ○木暮 将宏・田中 智大・久新 荘一郎

Effects of the Number of Silicon Atoms on the Formation of Thin Films of Permethyloligosilanes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Masahiro Kogure, Tomohiro Tanaka, Soichiro Kyushin

We reported that permethyldecasilane and -hexadecasilane easily form monolayers and bilayers. In this study, we attempted the formation of thin films using permethyloligosilanes with four to eight silicon atoms. We found that the formation and behavior of these thin films are different, depending on the number of silicon atoms. The calculations of the intermolecular interaction energies of the oligosilanes show the reason for the difference in the behavior of the thin films.

Keywords : Permethyloligosilane; Thin Film

当研究室では、ペルメチルデカシランやヘキサデカシランが容易に単分子膜や二分子膜を形成することを見出した¹⁾。今回、ケイ素原子数が4~8個のペルメチルオリゴシランを用いて薄膜の作製を検討したところ、ケイ素原子数によって薄膜の形成や挙動に違いがあることを見出した。

ケイ素原子数が4~8個のペルメチルオリゴシランを用いて薄膜作製を行い、薄膜を針で動かしたときの挙動を観察した。ケイ素原子数が8個のとき、薄膜はその形を保ちながら水面を滑るように動く。5~7個では水面を滑らず、薄膜の形が変形する。また5個のとき、薄膜は徐々に収縮した。4個のときは薄膜を形成しなかった。二分子が平行に配列したときの分子間相互作用エネルギーを計算したところ、鎖長に比例することがわかった(図1)。次に、ケイ素原子数が5個の分子を用いて、四分子の菱形配列に上から近づけるモデルを用いて分子の末端同士の間相互作用エネルギーの計算を行った(図2)。この結果から薄膜が収縮する理由を考察する。

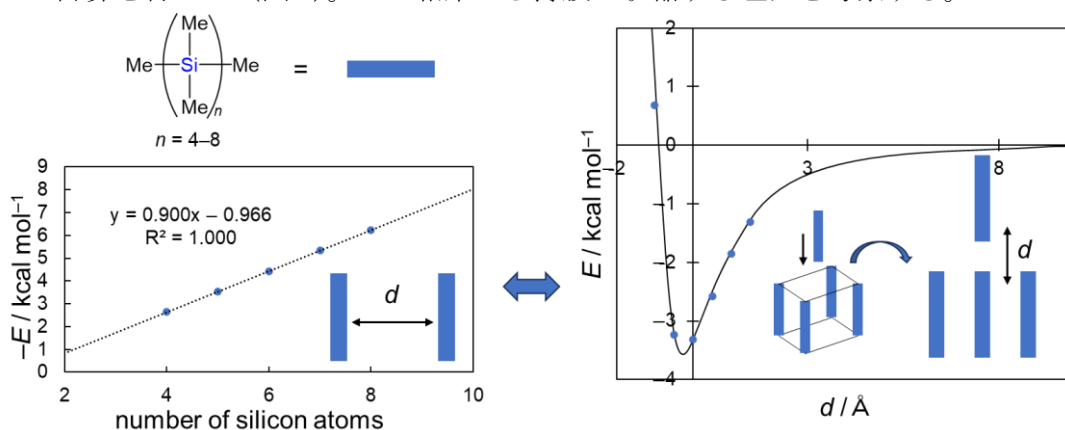


図1. 分子の側面方向の分子間相互作用エネルギー. 図2. 分子の末端同士の分子間相互作用エネルギー.

1) 田中智大, 久新荘一郎, 日本化学会第 101 春季年会, オンライン開催, A15-2am-07, 2021.

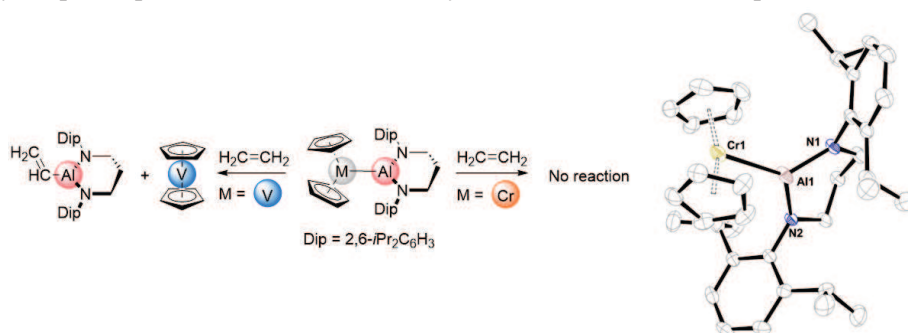
Comparing and Contrasting Alumanyl Complexes of Early Transition Metals

(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Pavel Zatsepin, Takumi Moriyama, Chaoqi Chen, Satoshi Muratsugu, Mizuki Tada, Makoto Yamashita

Keywords: Aluminium, Alumanyl Ligand, Vanadium, Chromium, Metal-Metal Bonding

Alumanyl anions, Al-based X-type ligands bonding to the d-block elements, have become associated with imparting unprecedented patterns of reactivity. For example, alumanyl complexes of late transition metals (TMs) exhibit a nucleophilicity at the TM centre,¹ that is in contrast to the usual electrophilicity of TMs in metal-ligand bonds. In our own recent work, it was demonstrated that a vanadium alumanyl could participate in a dehydrogenative C–H alumanylation of ethylene and 1-octene.² Furthermore, we disclosed a new route to TM alumanyls by a photolytic cleavage of the Al–Al bond in a dialumane(4) and this reaction could be one of the elementary reactions in the aforementioned catalytic alumanylation. Considering that this was a rare mode of reactivity in an early, first-row TM species, we explored closely related species.

In this work, we present not only new findings regarding vanadocene-based alumanyl complexes $[\text{Cp}_2\text{VAI}(\text{NN})]$ (**1**) (NN = *N,N'*-(2,6-diisopropylphenyl)propylenediamide) and 1-electron-reduced counterpart $[\text{Cp}_2\text{VAI}(\text{NN})][\text{K}(\text{crypt})]$ (**2**) (crypt = [2.2.2]cryptand) but also a new chromium variant, $[\text{Cp}_2\text{CrAl}(\text{NN})]$ (**3**). Despite only being distinguished by an electron and/or one nuclear mass, each species yields remarkably different results when exposed to ethylene. A study of the characteristics of these complexes, in an effort to unravel mystery of their markedly different reactivity despite superficial structural similarity, will be discussed in this presentation.



Refs: 1. a) Hicks, J.; Vasko, P.; Goicoechea, J. M.; Aldridge, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 1702–1713.
 b) Coles, M. P.; Evans, M. J. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 503–519.
 2. Zatsepin, P.; Moriyama, T.; Chen, C.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Yamashita, M. *ChemRxiv*, **2023**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-d1q75

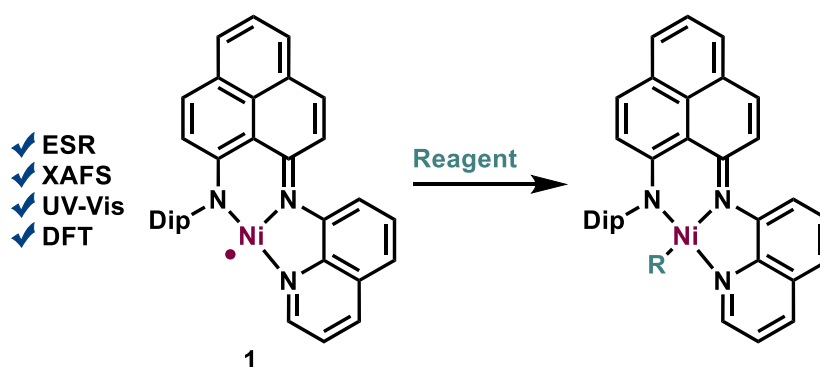
Properties and Reactivity of Nickel(I) Complex Bearing a Phenalenyl-Based Tridentate Ligand

(¹Graduate School of Engineering, Osaka University. ²ICS-OTRI, Osaka University. ³Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Hikaru Noguchi,¹ Takuya Kodama,^{1,2} Soichi Kikkawa,³ Seiji Yamazoe,³ Mamoru Tobisu^{1,2}

Keywords: Phenalenyl; Nickel(I) Complex; Tridentate Ligand; Metalloradical; XAFS Spectroscopy.

Nickel(I) complexes are known to be involved in a diverse area of chemistry such as catalytic transformations and metalloenzymes.¹ Nickel(I) complexes that adopt T-shaped geometry have attracted great attention because of their unique metalloradical reactivity originating from the unpaired electron accommodated in their destabilized $d_{x^2-y^2}$ orbital.² However, discrete T-shaped nickel(I) complexes are less explored due to their instability and paramagnetic feature. Therefore, developing a new ligand for T-shaped nickel(I) complexes that improve their stability is an important subject in the field of organometallic chemistry.

Previously, we reported on the synthesis of a new nickel(I) complex **1** bearing a PLY-based tridentate ligand.³ Herein we report on physical properties of **1** based on spectroscopy (ESR, XAFS, UV-vis) as well as its metalloradical reactivity.



- (1) A selected review on nickel(I) species, see: Lin, C.-Y.; Power, P. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5347.
- (2) A selected review on T-shaped metalloradicals, see: Ott, J. C.; Bürgy, D.; Guan, H.; Gade, L. H. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 857.
- (3) Noguchi, H.; Kodama, T.; Tobisu, M. *The 103rd CSJ Annual Meeting*, K503-2vn-14 (2023).

フェナレニル骨格を基盤とする二座配位子を有するニッケル 1 価錯体の合成、物性、および反応性

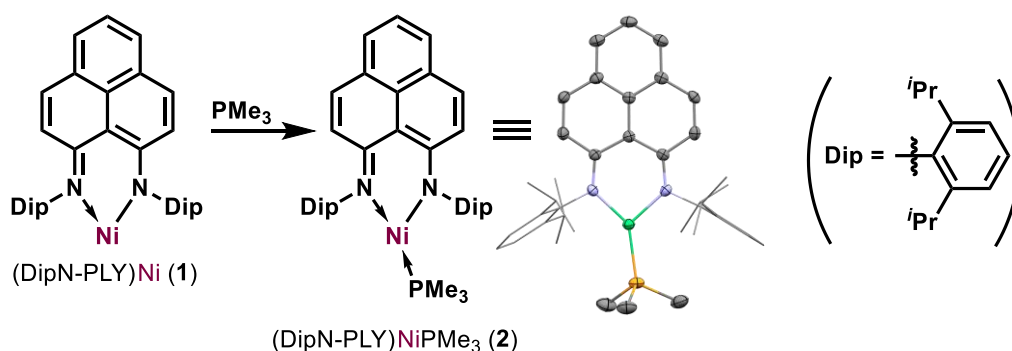
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²・都立大院理³) ○有馬 大貴¹・兒玉 拓也^{1,2}・吉川聡一³・山添 誠司³・鳶巣 守^{1,2}

Synthesis, Properties and Reactivity of a Nickel(I) Complex Bearing a Phenalenyl-Based Bidentate Ligand (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University, ³Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Taiki Arima,¹ Takuya Kodama,^{1,2} Soichi Kikkawa,³ Seiji Yamazoe,³ Mamoru Tobisu^{1,2}

Nickel(I) complexes are widely involved as key species in chemical and biochemical transformations.¹ However discrete Ni(I) complexes are less explored than Ni(0) and Ni(II) complexes, because of their instabilities and paramagnetic nature. Therefore, developing new ligands that can stabilize Ni(I) complexes represents an important subject in the field of organometallic chemistry. Herein, we report on the synthesis, physical properties of a Ni(I) complex bearing a bidentate ligand containing a phenalenyl scaffold,^{2,3} based on spectroscopic measurements such as XAFS and ESR as well as its reactivity studies. Furthermore, crystalline Ni(I) complex **2** that is stabilized by a PMe₃ ligand is also presented.

Keywords : Phenalenyl; Nickel(I) Complex; π -Conjugated Compounds; XAFS Spectroscopy; Metalloradicals

近年、ニッケル 1 価種は、化学および生化学反応に広く関与する重要な化学種として認識されている。¹⁾しかし、不対電子に由来する不安定性と常磁性のため、単離可能なニッケル 1 価種の研究は対応する 0 価種および 2 価種に比べて立ち遅れている。それゆえ、ニッケル 1 価種を安定化可能な新規配位子の開発は重要な課題である。今回われわれはフェナレニル骨格を基盤とする 2 座配位子^{2,3)}を有するニッケル 1 価錯体 **1** を設計した。本発表では、錯体 **1** の合成、XAFS および ESR 測定による物性評価、および反応性について報告する。また、トリメチルホスフィン配位子によって安定化された錯体 **2** についても合成・単離に成功したので合わせて報告する。



- 1) C.-Y. Lin, P. P. Power, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5347.
- 2) T. Kodama, N. Mukai, M. Tobisu, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 6554.
- 3) T. Kodama, K. Uchida, C. Nakasuji, R. Kishi, Y. Kitagawa, M. Tobisu, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 7861.

シクロヘキサン環を骨格構造とした三脚型 Schiff 塩基配位子を用いた 3d 金属錯体の合成および性質

(岡山大学院環境生命自然¹ 岡山大学院自然² 岡山大基礎研³ 金沢大国際基幹教育院⁴)
 ○大川真輝¹・高原一真²・磯部寛³・三橋了爾⁴・鈴木孝義³

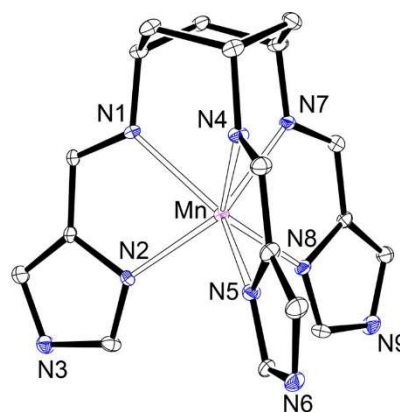
Synthesis and property of 3d metal complexes with a tripodal Schiff base ligand having a cyclohexane core (¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama Univ., ²Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ., ³Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama Univ., ⁴Institute for Liberal Arts and Science, Kanazawa Univ.) ○Masaki Okawa¹, Kazuma Takahara², Hiroshi Isobe³, Ryouji Mitsuhashi⁴ Takayoshi Suzuki³

The triangular prismatic complexes with a tripodal ligand, $\text{H}_3\text{L}^{\text{tach-imd}}$, were synthesized, because the rigid cyclohexane back bone of the ligand would form an unusual coordination geometry around the metal center. Referring from a previous research for the iron(II) complex,^[1] the nickel(II), cobalt(II), zinc(II), and manganese(II) complexes were synthesized and their structures and spectroscopic and magnetic properties were investigated. It was revealed that the cobalt(II) complex exhibited single molecule magnet behavior.

Keywords: Coordination structure; Transition metal

シクロヘキサン環を骨格構造として有する三脚型配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{tach-imd}}$ を用いた金属錯体 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L}^{\text{tach-imd}})]^{2+}$ を合成した (図 1)。この配位子が形成する金属錯体は、シクロヘキサン環の剛直性によって多座配位子の配向が制御されるため、特異な配位構造をとることが予想される。先行研究で報告されている鉄(II)^[1]を参考にして、本研究ではニッケル(II)、亜鉛(II)、マンガン(II) およびコバルト(II) 錯体を合成し、その結晶構造、分光化学的および磁氣的性質を調査した。

これらの金属錯体は、結晶中において三角柱構造有しており、また、コバルト(II) 錯体の磁化率測定を行ったところ、単分子磁石挙動を示した。 図 1 $[\text{Mn}(\text{H}_3\text{L}^{\text{tach-imd}})]\text{Br}_2$ の構造



[1] M. Seredyuk *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, 637, 965–976.

トリス(ビフェニルジイル)金属錯体の合成, 構造および光物性

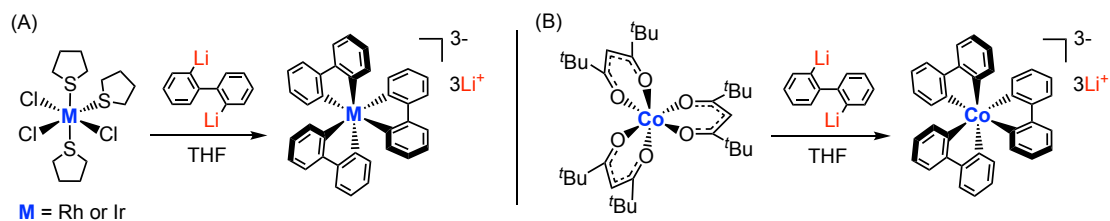
(東大院工¹) ○原 正宜¹・廣岡 佑子¹・岩崎 孝紀¹・野崎 京子¹

Synthesis, Structure, and Optical Property of Tris(biphenyldiyl)metal Complexes (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Masaki Hara,¹ Yuko Hirooka, Takanori Iwasaki,¹ Kyoko Nozaki¹

Cyclometalated iridium(III) complexes have attracted attention as phosphorescent materials that efficiently emit light from the excited triplet state associated with enhanced intersystem crossing under the heavy atom effect of iridium.¹⁾ While heteroatom- and carbene-coordinated Ir complexes have been reported, we previously reported tris(biphenyldiyl)iridium(III) complex (**1_{Ir}**) and rhodium(III) complex (**1_{Rh}**) consisting solely of metal-carbon bonds (Scheme 1A).²⁾ In this study, we further investigated the photophysical property of complex **1_{Ir}**. In addition, we also synthesized a cobalt(III) analog of tris(biphenyldiyl)metal complexes (Scheme 1B). The structures and photophysical properties of these group 9 complexes will be presented. The complex **1_{Ir}** showed strong emission in a THF solution at 553 nm with a quantum yield of 45%. The solvent and concentration dependence of the emission wavelength was also observed.

Keywords : Cyclometalated Complex; Anionic Complex; Metal-Carbon Bonds; Group 9 Elements; Phosphorescence

シクロメタル化イリジウム(III)錯体は、イリジウムの重原子効果による項間交差の促進に伴い、励起三重項から効率良く発光する蛍光材料として注目されている¹⁾。ヘテロ原子やカルベンが配位したイリジウム錯体が多く報告されている中、我々は、金属-炭素結合のみからなるトリス(ビフェニルジイル)イリジウム(III)酸錯体(**1_{Ir}**)およびロジウム(III)酸錯体(**1_{Rh}**)の合成を報告している(Scheme 1A)²⁾。本研究では、錯体 **1_{Ir}** の光物性の解明を進めるとともに、トリス(ビフェニルジイル)コバルト(III)酸錯体を新たに合成した(Scheme 1B)。これら 9 族元素の錯体の構造および光物性について報告する。錯体 **1_{Ir}** は、THF 溶液中で 553 nm に量子収率 45%の強い発光を示した。さらに、発光波長の溶媒依存性および濃度依存性が認められた。



Scheme 1. Synthesis of tris(biphenyldiyl)metal complexes

1) J. Deaton, F. Castellano in *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications* (Ed.: E. Zysman-Colman), John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, **2017**, pp. 1-69.

2) 原正宜・廣岡佑子・岩崎孝紀・野崎京子「トリス(ビアリールジイル)ロジウム(III)酸/イリジウム(III)酸錯体の合成, 構造および光物性」日本化学会 第 103 春季年会 K504-3am-13.

窒素上に強力な電子求引基を持つ新規 π 受容性 NHC および遷移金属錯体の合成と性質

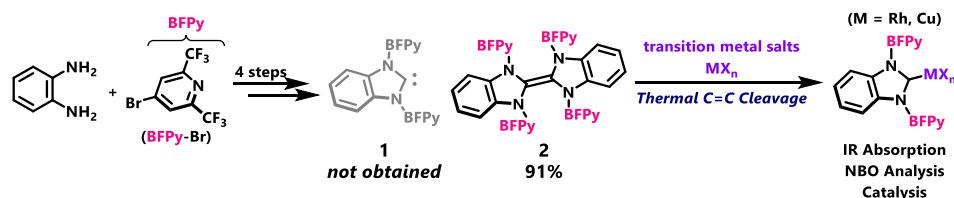
(阪公大院理¹・阪府大院理²) ○荒巻 侑夏¹・古久保 穂孝²・道上 健一^{1,2}・植田 光洋^{1,2}・大橋 理人^{1,2}

Synthesis and properties of a novel π -acceptor NHC and its transition metal complexes with strong electron-withdrawing N-substituents (¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, ²*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Yuuka Aramaki,¹ Hotaka Furukubo,² Kenichi Michigami,^{1,2} Mitsuhiro Ueda,^{1,2} Masato Ohashi^{1,2}

N-heterocyclic carbene (NHC) is a privileged strong σ -donor ancillary ligands that has largely contributed to the evolution of homogenous catalysis. On the other hand, the π -accepting ability of NHC has recently garnered significant attention due to its beneficial effects to the electronic character, stability, and reactivity of the supporting metal center. In this study, we focused on the NHC bearing 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl (BFPy) group, a strong electron-withdrawing group with the largest Taft's σ^* value, on nitrogen atoms.¹ Our attempts for the synthesis of NHC **1** provided its dimer **2**, whose structure was confirmed by an X-ray diffraction analysis. The thermal cleavage of the central C=C bond in the presence of Rh and Cu salts afforded the corresponding transition-metal NHC complexes. The experimental and theoretical property analysis of these complexes revealed the weak σ -donating and strong π -accepting characters of NHC **1**. The (**1**)CuCl complex thereby performed higher catalytic activity toward aziridination of aliphatic alkene compared to (IPr)CuCl.

Keywords : *N*-heterocyclic carbene, π -accepting ability, ligand, rhodium, copper

NHC は一般に強い σ 供与性を持つ配位子として広く用いられている。一方、NHC の π 受容性はカルベン-金属結合の安定性や中心金属の電子密度、および反応性に影響を与えることから、近年では π 受容性の強い NHC に関する研究が盛んに行われている。本研究では Taft's σ^* 値が最大の強力な電子求引基、2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl (BFPy) 基¹に着目し、これを窒素上に導入した NHC (**1**) の性質を調査した。文献既知化合物から 4 工程を経て NHC **1** の合成を試みたところ、その二量体 **2** が収率よく得られ、その構造を単結晶 X 線構造解析により確認した。Rh(I) または Cu(I) を含む金属塩化物の存在下、**2** を加熱すると炭素-炭素二重結合が開裂し、**1** を支持配位子とする遷移金属錯体を与えた。得られた錯体の実験的および理論的な解析から、NHC **1** が弱い σ 供与性と強い π 受容性を併せ持つことが明らかとなった。さらに、(**1**)CuCl 錯体は(IPr)CuCl と比べ、脂肪族アルケンのアジリジン化に高い触媒活性を示した。



1) Korenaga, T.; Ko, A.; Uotani, K.; Tanaka, Y.; Sakai, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10703.

テトラピラゾリルエテンを架橋配位子とする異種二核錯体の合成

(東大工¹・東大院工²) ○川俣 壮慶¹・武政 雄大²・岩崎 孝紀²・野崎京子²

Synthesis of Heterodinuclear Complexes with Tetrapyrazolyethene as a Bridging Ligand
(¹Faculty of Engineering, The University of Tokyo, ²Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Morinori Kawamata,¹ Yuta Takemasa,² Takanori Iwasaki,² Kyoko Nozaki²

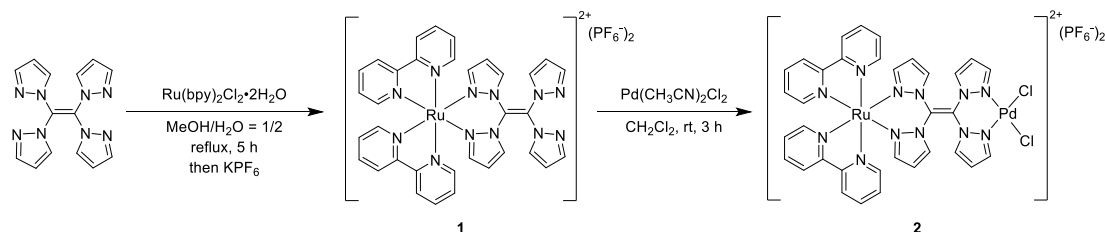
The catalyst design in which a photocatalyst and a transition metal catalyst are linked by a bridging ligand has enabled efficient electron transfer between the linked metal centers, improving the efficiency of photoreactions.¹⁾ However, further improvement is required to expand the substrate scope. In this study, a dinuclear complex bridging a light-harvesting ruthenium complex and a palladium complex was synthesized by a newly synthesized tetrapyrazolyethene. Also, photo-induced reactions catalyzed by the complex were explored.

The bridging ligand, tetrapyrazolyethene was synthesized by substitution reaction of hexachloroethane with pyrazoles, and it was reacted with Ru(bpy)₃Cl₂ to obtain Ru complex **1**. Dinuclear complex **2** was synthesized by treating Ru complex **1** with Pd(CH₃CN)₂Cl₂. The quenching of photoluminescence of the dinuclear complex **2** suggested intramolecular electron transfer from Ru to Pd. Photo-induced reactions catalyzed by this dinuclear complex **2** were investigated.

Keywords : Photocatalyst, Heterodinuclear complex, Pyrazole

光触媒と遷移金属触媒を架橋配位子によって連結した触媒設計は、連結された金属の間の効率的な電子移動を可能にし、光反応の効率改善を実現している¹⁾。一方、基質利用範囲の拡大にはさらなる触媒の改良が求められる。本研究では、新たに合成したテトラピラゾリルエテンにより、光増感性ルテニウム錯体とパラジウム錯体を連結した二核錯体を合成した。また、二核錯体の触媒としての光誘起反応を調査した。

架橋配位子であるテトラピラゾリルエテンは、ヘキサクロロエタンに対するピラゾールの置換反応により合成し、これを Ru(bpy)₃Cl₂ に作用させることで Ru 錯体 **1** を合成した。Ru 錯体 **1** と Pd(CH₃CN)₂Cl₂ との反応により、Ru と Pd の二核錯体 **2** を得た。二核錯体における発光の消光から分子内での Ru から Pd への電子移動が示唆された。また、この二核錯体 **2** を触媒とした光誘起反応を検討した。



Scheme 1. Complexation of tetrapyrazolyethene ligand with Ru and Pd.

1) Li, M.; Chia, X. L.; Zhu, Y. *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 4719.

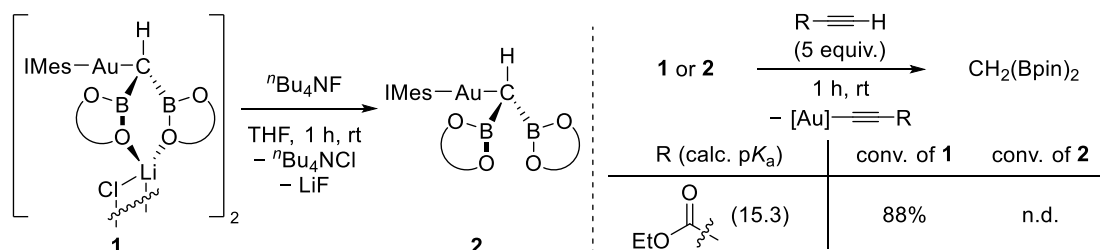
ビス（ピナコラトボリル）メチル基を有する種々の 11 族金属錯体の求電子試薬に対する反応性

(阪大院基礎工¹・阪大院薬²) ○松崎 光真¹・真島 和志²・草本 哲郎¹・劔 隼人¹
 Reactivity of Various Group 11 Metal Complexes Having a Bis(pinacolatoboryl)methyl Group toward Electrophiles (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*) ○MATSUZAKI Kouma¹, MASHIMA Kazushi², KUSAMOTO Tetsuro¹, TSURUGI Hayato¹

Bis(pinacolatoboryl)methyl anions have attracted interest for their application to organic synthesis, in which the bis(pinacolatoboryl)methyl anions are utilized for boron-Wittig reactions of carbonyl compounds and metal-catalyzed diborylmethylation reactions of allyl carbonates.^{1,2} We herein report on synthesis and reactivity of C-bonded bis(pinacolatoboryl)methyl complexes of group 11 metals. Treatment of AuCl(IMes) with [bis(pinacolatoboryl)methyl]lithium afforded [Au(IMes){CH(Bpin)₂Li}]₂(μ-Cl)₂ (**1**), and further addition of fluoride induced elimination of Li⁺ to give Au(IMes){CH(Bpin)₂} (**2**). X-ray diffraction study and NBO analysis revealed that the configuration of the carbanion bound to the gold(I) center was different by changing the supporting ligand and the presence/absence of Li⁺. Furthermore, the Li⁺-incorporated gold(I) complex **1** showed higher reactivity toward protonation by terminal alkynes than the Li⁺-free organogold(I) species **2**.

Keywords: alkyl complex; anionic complex; bis(pinacolatoboryl)methyl anion; NBO analysis; electrophilicity

二つのピナコラトボリル基がカルボアニオンに隣接するビス（ピナコラトボリル）メチルアニオンは、カルボニル化合物等の求電子剤との反応によるオレフィン化反応や、二つのホウ素置換基を有するアルキル化剤として新たな有機ホウ素化合物の合成に用いられている有用な反応剤である^{1,2}。今回、ビス（ピナコラトボリル）メチルリチウムと 1 価の 11 族金属塩化物の反応により、カルボアニオン上に 11 族金属が相互作用したビス（ピナコラトボリル）メチル錯体 **1** が生成し、さらにフッ素アニオンの添加によりリチウムカチオンが解離した **2** が得られることを見出した。また、ピナコラト部位の酸素原子がリチウムにキレート配位した錯体 **1** のみ、末端アルキンによるプロトン化を容易に受けてビス（ピナコラトボリル）メタンを与えることが分かった。NBO 分析により明らかになったカルボアニオン中心の電子状態の変化についても発表する。



(1) Nallagonda, R.; Padala, K.; Masarwa, A. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1050. (2) Lee, Y.; Park, J.; Cho, S. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12930.

亜鉛(II)イオンによるシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の分解および異性化反応

(東理大薬¹・名古屋大院理²・山梨大院工³・東理大総研⁴) ○東條 敏史¹・Surajit Halder¹・中村 光希¹・山田 泰之²・佐藤 玄³・青木 伸^{1,4}

Degradation and isomerization reactions of cyclometalated iridium(III) complexes promoted by zinc(II) ion (¹ Faculty of Pharmaceutical Science, Tokyo University of Science, ² Graduate School of Science, Nagoya University, ³ Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, ⁴ Research Institute for Science and Technology, ³ Tokyo University of Science) ○Toshifumi Tojo,¹ Surajit Halder,¹ Koki Nakamura,¹ Yasuyuki Yamada,² Hajime Sato,³ Shin Aoki^{1,4}

Cyclometalated iridium(III) (Ir(III)) complexes possess excellent photophysical properties including large Stokes shift, high emission quantum yields, and microsecond-order emission lifetimes, and have been applied to bioimaging probes, photocatalysts and anticancer agents. Previously, we reported on the decomposition reactions of Ir(III) complexes promoted by zinc(II) ions to give the corresponding μ -complexes.¹ During the mechanistic studies of these reactions, we have discovered the isomerization reactions of Ir(III) complexes from the *facial* isomers to the *meridional* isomers and from the *meridional* isomers to the *facial* isomers by zinc(II) ions. In this presentation, these results with mechanistic studies will be reported.

Keywords : Ir(III) complexes; Zn(II) ion; isomerization; computational science

シクロメタレート型イリジウム(III) (Ir(III))錯体は、大きなストークシフト、高い発光量子収率およびマイクロ秒オーダーの発光寿命などの優れた光物性を有するため、バイオイメージングプローブ、光触媒および抗がん剤などに応用されている。我々は以前 Ir(III)錯体が有機溶媒中で亜鉛(II)イオン(Zn(II))によって分解し、対応する μ 錯体を与えることを報告した¹⁾。本研究では、Zn(II)イオンによるIr(III)錯体の*facial*体から*meridional*体、および*meridional*体から*facial*体への異性化反応を見出した。本発表では、これらの結果について報告する予定である。

- 1) (a) Yuichi Tamura, *et al. Inorg. Chem.* **2017**, 56, 812-833. (b) Yuichi Tamura, *et al. Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4571-4589. (c) Shin Aoki, *et al. Top. Curr. Chem.* **2022**, 380, 36 (43 pages). (d) Shin Aoki, *et al. J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2021**, 79, 1113-1124.