

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19日(火) 13:00 ~ 15:30 会場 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：亀尾 肇、中田 憲男

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[F1231-2pm-01]

四鉄—四炭素骨格を置換基として有する電子供与性ホスフィンの合成と性質

○中山 健太¹、太田 俊¹、岡崎 雅明¹ (1. 弘前大院理工)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[F1231-2pm-02]

シクロペンタジエニル (Cp) 配位子を有するキュバン型[Mo₂Fe₂S₄]クラスターの合成とCO₂還元反応における触媒活性の評価○下山 さやか¹、松岡 優音¹、谷藤 一樹¹、大木 靖弘¹ (1. 京都大学化学研究所)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[F1231-2pm-03]

[Mo₃S₄]クラスター部位を有する修飾電極の創出○渡部 凜¹、伊豆 仁¹、谷藤 一樹¹、近藤 美欧²、正岡 重行³、大木 靖弘¹ (1. 京大化研、2. 東工大理学院、3. 阪大院工)

◆ 英語

13:30 ~ 13:40

[F1231-2pm-04]

PNS型ピンサー配位子を有するルテニウム錯体の開発

○山田 基貴¹、Marceline Humbert²、Julien Monot²、Blanca Martin-Vaca²、有川 康弘¹、Didier Bourissou² (1. 長崎大学、2. トゥールーズ第三ポール・サバティエ大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[F1231-2pm-05]

非キレート性ジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体のアニオンおよび溶媒応答挙動

○加藤 颯真¹、篠崎 和樹²、鈴木 智之²、榎木 啓人²、桑田 繁樹¹ (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[F1231-2pm-06]

o-ジニトロソベンゼン配位子と種々のプロテック配位子を合わせもつルテニウム錯体の合成
金井 峻²、○原田 卓弥¹、榎木 啓人¹、桑田 繁樹² (1. 東京工業大学、2. 立命館大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[F1231-2pm-07]

ホウ素置換内部アルキンのビニリデン転位

○三坪 拓矢¹、坂尻 浩祐、岩本 貴寛¹、石井 洋一¹ (1. 中央大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻)

14:10 ~ 14:20休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[F1231-2pm-08]

プロテックなピラゾール錯体を用いたナフチルメチルアルコールのアミノ化反応

○藤井 啓輔¹、田島 直登²、榎木 啓人²、桑田 繁樹¹ (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[F1231-2pm-09]

ビス(アミナール)-1,8-ナフチリジン配位子をもつ多核銅錯体の合成と性質

○御嶽 彩乃¹、小室 貴士¹、橋本 久子¹ (1. 東北大)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[F1231-2pm-10]

大環状配位子内に構築した二核ニッケルおよび銅中心を用いた触媒的C-H水酸化反応

○西村 環¹、山中 慶太¹、落合 建太¹、畑中 翼¹、船橋 靖博¹ (1. 阪大院理)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[F1231-2pm-11]

窒素上がベンゾイミダゾリルメチル基で置換されたイミダゾリウムあるいはその脱プロトン化体を持つニッケル二価錯体の合成と結晶構造

○村上 辰成¹、岡崎 雅明¹、太田 俊¹ (1. 弘前大院理工)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[F1231-2pm-12]

Pd単核I価錯体の生成と反応性

○井上 稜雅¹、池田 周平¹、竹内 さゆり¹、山本 浩二²、重田 翼¹、村橋 哲郎¹ (1. 東工大、2. 防衛大)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[F1231-2pm-13]

ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成

○加藤 大智¹、草野 祐弥¹、原田 卓弥²、桑田 繁樹¹ (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

◆ 英語

15:20 ~ 15:30

[F1231-2pm-14]

プロテックなピンサー型イソインドリンービス（ピラゾール）配位子を有するコバルト(II)/(III)錯体の相互変換と反応性

○LIN Wei-Syuan¹、桑田 繁樹² (1. 国立大学法人東京工業大学、2. 立命館大学)

四鉄一四炭素骨格を置換基として有する電子供与性ホスフィンの合成と性質

(弘前大院理工¹⁾) ○中山 健太¹・太田 俊¹・岡崎 雅明¹

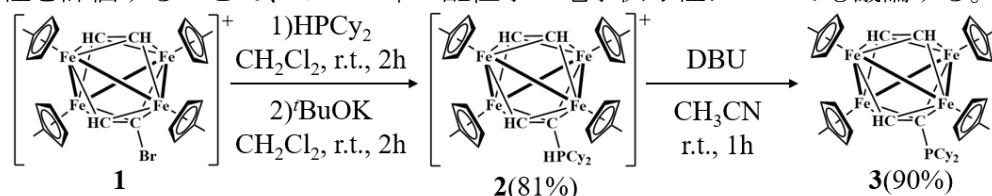
Synthesis and Properties of Strongly Electron-donating Phosphines with a Tetrairon-tetracarbon Core as Substituent (¹*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Kenta Nakayama¹, Shun Ohta¹, Masaaki Okazaki¹

Our group has successfully synthesized a tetrairon cluster bridged by two acetylene molecules. The cluster has been shown to be electron-rich and exhibit multi-step redox behavior.¹ Incorporation of the cluster core into a phosphine ligand as a substituent would lead to alternation of reactivity and selectivity of metal centers.² Herein, we report the synthesis and properties of a redox-active phosphine ligand **3** possessing a [4Fe-4C] core and two cyclohexyl groups as substituents. The reaction of **1** with HPCy₂ and ^tBuOK in CH₂Cl₂ at room temperature afforded **2** in 81% yield. The further reaction of **2** with DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene) in CH₃CN gave **3** in 90% yield. The crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction studies. **3** reacted with H₂O₂, S₈, and Se to give phosphine oxide, phosphine sulfide, and phosphine selenide, respectively, and this reactivity is characteristic of tertiary phosphines. To estimate an electron-releasing character of **3**, the *s* character of the lone pair orbital will also be discussed based on the coupling constant ¹J_{PSe} of phosphine selenide.

Keywords: cluster chemistry; phosphine ligand; redox activity

我々はこれまでにバタフライ型構造をとる四鉄骨格に 2 つのアセチレンが架橋配位したクラスターの合成に成功した¹⁾。このクラスターは電子豊富であり、多段階の酸化還元挙動を示すことから、機能性分子への応用が期待され、この四鉄骨格と 2 つのフェニル基を置換基として有するホスフィン配位子の合成に成功している²⁾。本研究では、フェニル基を電子供与性の高いシクロヘキシル基へと変更し **3** を合成したため、その性質について以下報告する。

1 の CH₂Cl₂ 溶液に HPCy₂ および ^tBuOK を加え反応させることで、**2** を収率 81% で得た。また、**2** と DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン) との反応を CH₃CN 中室温で行ったところ、**3** を収率 90% で得た(Scheme 1)。**2** および **3** の構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。**3** は三級ホスフィンに特徴的な反応を示し、H₂O₂、S₈、Se との反応では、ホスフィンオキシド、ホスフィンスルフィド、ホスフィンセレンドがそれぞれ得られた。本発表では、³¹P NMR における ¹J_{PSe} 値より非共有電子対の軌道の *s* 性を評価することで、ホスフィン配位子の電子供与性についても議論する。



Scheme 1. Synthesis of complexes **2** and **3**

1) Okazaki, M. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9135-9138.

2) Okazaki, M. *et al. Organometallics*, **2009**, *28*, 7055-7058.

シクロペンタジエニル (Cp) 配位子を有するキューバン型 $[\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4]$ クラスターの合成と CO_2 還元反応における触媒活性の評価

(京大化研) ○下山 さやか・松岡 優音・谷藤 一樹・大木 靖弘

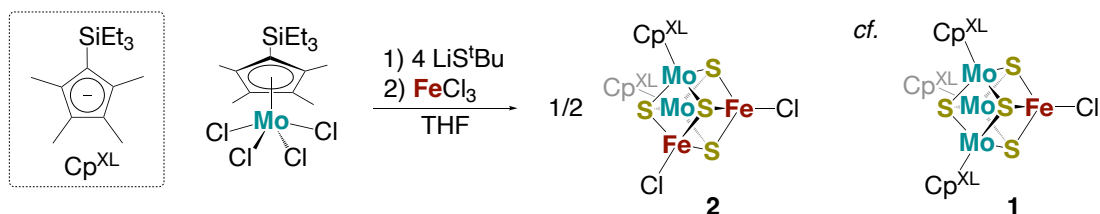
Synthesis of a Cuboidal $[\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4]$ Cluster Bearing Cyclopentadienyl (Cp) Ligands and Its Catalytic Activity for CO_2 Reduction (ICR, Kyoto U.) ○Sayaka Shimoyama, Yuto Matsuoka, Kazuki Tanfuji, Yasuhiro Ohki

Transition metal-sulfur clusters catalyze reductions of inert small molecules as enzymatic cofactors. FeMoco ($[(R\text{-homocitrate}) \text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}]$) is the catalytic active site of nitrogenase and is known to reduce CO_2 as well as N_2 . We have synthesized $[\text{Cp}^{\text{XL}}_3\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{Cl}]$ (**1**, $\text{Cp}^{\text{XL}} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiEt}_3$) as a structural and functional analog of FeMoco and demonstrated its N_2 and CO_2 -reducing activity. For further investigating the influence of the number of Fe reaction sites and steric hindrance of provided by Cp ligands on the product profiles, $[\text{Cp}^{\text{XL}}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Cl}_2]$ (**2**), containing two Fe sites, was synthesized and tested as a catalyst in CO_2 reduction. Cluster **2** was characterized through X-ray and electrochemical analyses and exhibited higher activity in the catalytic conversion of CO_2 to CH_4 than cluster **1** with single Fe site.

Keywords : Metal-sulfur cluster; Fe; Mo; CO_2 reduction

遷移金属-硫黄クラスターは、酵素活性中心として不活性小分子の還元反応を担っている。中でもニトロゲナーゼの活性中心である FeMoco ($[(R\text{-homocitrate}) \text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}]$) は N_2 や CO_2 ¹⁾ の還元を触媒するため、その特異な活性を志向して類縁体の合成が試みられてきた。当研究室では、FeMoco の部分構造を模した $[\text{Cp}^{\text{XL}}_3\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{Cl}]$ (**1**, $\text{Cp}^{\text{XL}} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiEt}_3$)²⁾ の Fe を反応点として触媒的な N_2 シリル化反応を達成し³⁾、さらに CO_2 から炭化水素への還元反応へ応用を進めている。本研究では、反応点となる Fe サイトの数と配位子の立体効果の触媒活性への影響について調査するため、2 つの Fe を持つ $[\text{Cp}^{\text{XL}}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Cl}_2]$ (**2**) を合成し、その CO_2 還元に対する触媒活性を調査した。

Cp^* (C_5Me_5) を配位子とする類縁体の合成反応⁴⁾を参考に、 $\text{Cp}^{\text{XL}}\text{MoCl}_4$ に対して 4 当量の LiS^tBu 、1 当量の FeCl_3 を順に反応させたところ、目的の **2** が収率 21% で得られた。**2** は結晶構造解析によりその分子構造を明らかにし、電気化学測定によりその酸化還元挙動を調査した。また、クラスター**1**、**2** を触媒とする CO_2 還元において、**2** は **1** より多くの CH_4 を与えた。



1) Lee, C. C.; Hu, Y.; Ribbe, M. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1219–1222. 2) Ohki, Y. *et al. Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5230–5240. 3) Ohki, Y. *et al. Nature* **2022**, 607, 86–90. 4) Kawaguchi, H.; Yamada, K.; Ohnishi, S.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10871–10872.

[Mo₃S₄]クラスター部位を有する修飾電極の創出

(京大化研¹・東工大理学院²・阪大院工³) ○渡部凜¹・伊豆仁¹・谷藤一樹¹・近藤美欧²・正岡重行³・大木靖弘¹

Construction of Modified Electrodes with [Mo₃S₄] Clusters (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*, ³*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Rin Watanabe,¹ Hitoshi Izu,¹ Kazuki Tanifuji,¹ Mio Kondo,² Shigeyuki Masaoka,³ Yasuhiro Ohki¹

In biological reductions of inert molecules such as N₂ and CO₂, clusters containing multiple metals and sulfur act as the catalytic active centers. Based on our bio-inspired [Mo₃S₄Fe] cluster catalysts ([Cp^R₃Mo₃S₄FeCl], where Cp^R = C₅Me₅, etc.) that catalyze N₂ reduction, this study focuses on the development of electrodes that accumulate cubane-type [Mo₃S₄M] clusters (M: a transition metal for the reaction site) and charge transfer sites, aiming for the electrochemical reduction of inert small molecules. Our novel ligands, containing a coordination site and a charge transfer site, were observed to bind to a [Mo₃S₄] cluster. Applying an oxidation potential to the resultant complex led to a polymerization reaction through the dimerization of the charge transfer units and gave a modified electrode with the cluster immobilized.

Keywords : Metal-sulfur cluster; Electrochemistry; Modified electrode

N₂ や CO₂ に代表される不活性小分子を還元する酵素では、複数の金属と硫黄を有するクラスターが触媒活性中心として働く。最近我々は、酵素の活性中心に着想を得た[Mo₃S₄Fe]クラスター触媒([Cp^R₃Mo₃S₄FeCl], Cp^R = C₅Me₅ など)を開発し、これらがN₂の還元の有効であることを見出している¹⁾。この知見を踏まえて本研究では、不活性小分子の電気化学的還元を志向して、キューバン型[Mo₃S₄M]クラスター(M: 反応点となる遷移金属)を電荷伝達サイトを介して連結させた修飾電極の創出を目指した。

カルバゾールを電荷伝達サイト並びに電解重合の起点とする既報論文²⁾を参考に、tris(pyrazolyl)-methyl (Tpm)基とカルバゾールを連結させた配位子を新たに設計、合成し、[Mo₃S₄]⁴⁺イオンと反応させた。得られた錯体に対して有機溶媒中で酸化電位を印加したところ、カルバゾール部位の二量化を起点とする重合反応が進行し、クラスターが固定化された修飾電極が得られた (Figure 1)。この修飾電極を構成する[Mo₃S₄]部位に反応サイトとなる金属 M を導入してキューバン型[Mo₃S₄M]クラスターへ誘導すれば、金属-硫黄酵素に倣った電極触媒となりうる。

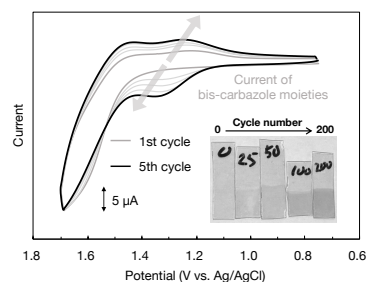


Figure 1. Cyclic voltammogram of a [Mo₃S₄] cluster bearing carbazole-functionalized Tpm ligands. Inset: A photograph of the resultant modified electrodes. The numbers on the electrodes indicate the scan cycles.

1) Y. Ohki et al. *Nature* **2022**, 607, 86–90.

2) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5965–5969.

Syntheses of Ruthenium Complexes having a Non-Innocent PNS-Type Pincer Ligand

(¹Graduate School of Engineering, Nagasaki University, ²Université Toulouse III - Paul Sabatier) ○ Motoki Yamada¹, Marceline Humbert², Julien Monot², Blanca Martin-Vaca², Yasuhiro Arikawa¹, Didier Bourissou²

Keywords: PNS-type pincer ligand; Dearomatization; Ruthenium

Transition metal complexes featuring pincer ligands play a major role in synthesis, bond activation, and homogeneous catalysis. In this work, we synthesized two ruthenium complexes having a novel PNS-type pincer ligand and we started to explore the dearomatization of the PNS ligand.

Reaction of $[\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}(\text{PPh}_3)_3]$ with 1.5 equiv. of a PNS-type pincer ligand at 65 °C for 1h afforded $[(\text{PNS})\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}]$ (**1**) in 89 % yield. Also, $[(\text{PNS})\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ (**2**) was synthesized by the reaction of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ with a PNS-type pincer ligand. The X-ray structural analysis of **2** revealed that two chloride ligands were located in the trans position. Then, we studied the dearomatization of the PNS ligand by deprotonation. Complex **1** was reacted with 1 equiv. of $t\text{BuOK}$ in THF at r.t. for 1h to give a dearomatized species, which was confirmed by NMR spectra. However, this dearomatized species decomposed after evaporation of the reaction solution. Therefore, to avoid this decomposition treatment of **1** with 1.2 equiv. of $t\text{BuOK}$ in the presence of PMe_3 resulted in a dearomatized ruthenium complex $[(\text{PNS})\text{Ru}(\text{CO})\text{H}(\text{PMe}_3)]$ (**3**). The ^{31}P NMR spectrum showed a new additional signal and the ^1H NMR spectrum exhibited a hydride signal, which was more shielded than that of the condition without adding PMe_3 . Additionally, one PNS side arm's ^1H NMR signal disappeared. These indicated that PNS ligand was dearomatized. This complex may display metal-ligand cooperativity.

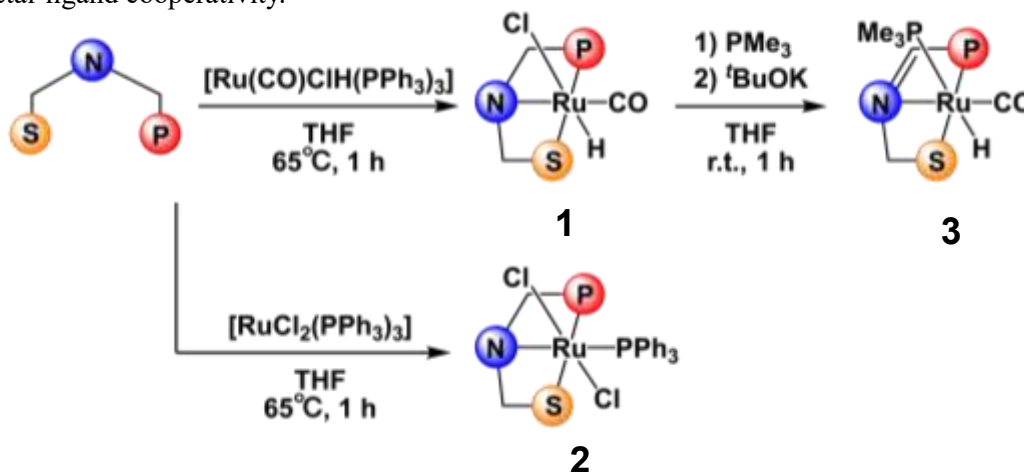


Figure 1. Syntheses of ruthenium complexes having a PNS-type pincer ligand and dearomatized reaction of **1**

非キレート性ジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体のアニオンおよび溶媒応答挙動

(立命館大生命¹・東工大物質理工²) ○加藤 颯真¹・篠崎 和樹²・鈴木 智之²・榎木 啓人²・桑田 繁樹¹

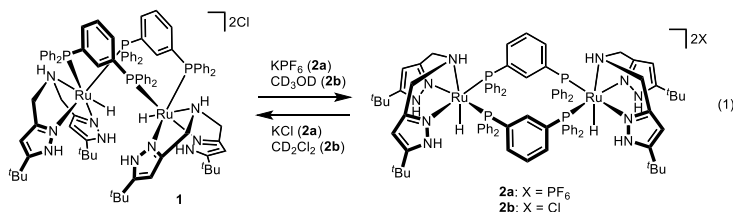
Anion and Solvent-Response of Diruthenium Complexes with Bridging Non-Chelate Diphosphine Ligands (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Soma Kato,¹ Kazuki Shinozaki,² Satoshi Suzuki,² Yoshihito Kayaki,² Shigeki Kuwata¹

We have recently synthesized a diruthenium complex **1** bearing a non-chelate diphosphine, 1,3-bis(diphenylphosphino)benzene (DPPBz), as the bridging ligands. Complex **1** has a closed Ru₂(dppbz)₂ skeleton owing to the hydrogen bonds between the protic pyrazole ligands and chloride counteranion. Addition of PF₆⁻ anion to **1** led to conformational change of the Ru₂(dppbz)₂ core to an open structure. We report here a solvent-response of the structure of **1**.

A CD₃OD solution of **1** exhibited two ¹H signals for the *t*Bu groups as well as two ³¹P signals and *t*Bu signals in contrast to the CD₂Cl₂ solution. The spectra indicate that the conformation of **1** changed from the C_{2v}-symmetrical closed structure to an open one, in which one of the two DPPBz ligands flipped (eq 1). Evaporation of the solvent and dissolution in CD₂Cl₂ reproduced the original NMR spectra.

Keywords : Ruthenium; Dinuclear Complex; Hydrido Complex; Proton-responsive Ligand; Hydrogen Bond

当研究室では最近、非キレート型のジホスフィン配位子である 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン (DPPBz) によって連結されたルテニウム二核錯体 **1** を合成した。プロティックなピラゾール配位子とクロリドアニオンとの水素結合によって、Ru₂(dppbz)₂ 骨格が U 字の closed 型となった錯体 **1** に PF₆⁻ アニオンを加えると、U 字が開いた open 型構造をもつ錯体 **2a** へと変化することが明らかになっている(式 1)¹⁾。本研究では、錯体 **1** の溶媒に対する構造応答を調査した。



錯体 **1** のメタノール-*d*₄ 溶液の NMR スペクトルを測定したところ、塩化メチレン-*d*₂ 溶液とは異なり、リン核のシグナルおよび *t*Bu 基の ¹H シグナルがそれぞれ 2 種類ずつ観測された。極性溶媒中では錯体 **1** が、C_{2v} 対称な closed 型から、DPPBz 配位子の片方が反転した open 型の構造へと変化していることを示唆している(式 1)。溶液を乾固し、塩化メチレン-*d*₂ に再溶解したところ、NMR スペクトルはメタノール溶解前のものと一致した。

1) S. Shinozaki, S. Suzuki, Y. Kayaki, S. Ando, S. Kuwata, *The 103rd CSJ Annual Meeting*, **2023**, K504-2pm-14.

o-ジニトロソベンゼン配位子と種々のプロティック配位子を合わせもつルテニウム錯体の合成

(立命館大生命¹・東工大物質理工²) 金井 峻¹・○原田 卓弥²・榎木 啓人²・桑田 繁樹¹

Synthesis of Ruthenium Complexes Bearing *o*-Dinitrosobenzene Ligands and Various Protic Ligands. (¹*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*, ²*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) Ryo Kanai,¹ ○Takuya Harada,² Yoshihito Kayaki,² Shigeki Kuwata¹

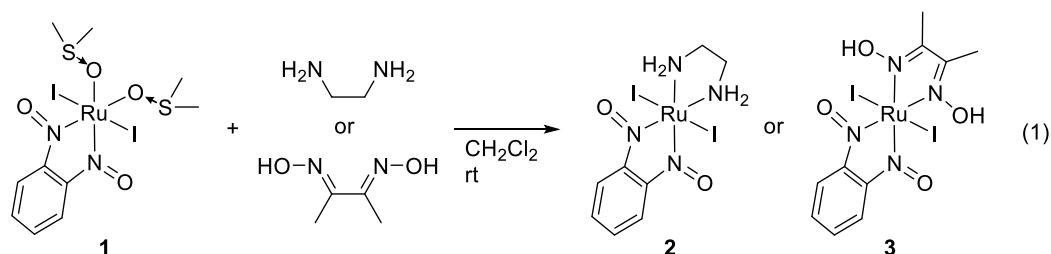
Ortho-dinitrosobenzene (L^{ox}) is a non-innocent ligand, which undergoes reversible reduction to *o*-benzoquinone dioximate ligand L^{red} having a quinoid structure.¹ We previously reported hydrogen transfer between the L^{ox} and L^{red} ligands in $[Ru_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$ obtained from the reaction of the dinitrosobenzene complex $[Ru_2(dmsO)_2(L^{ox})]$ (**1**) and $L^{red}H_2$.² Here, we introduced various protic chelate ligands to **1**.

Reactions of **1** with ethylenediamine and dimethylglyoxime led to the formation of the corresponding bis(chelate) complexes **2** and **3**, respectively (eq 1). The structures of **2** and **3** were determined by single crystal X-ray structural analysis. The redox properties and proton response of complexes will be discussed.

Keywords : Ruthenium; Oxime Complex; Nitroso Complex; Amine Complex

o-ジニトロソベンゼン L^{ox} 配位子は、キノイド構造をもつ *o*-ベンゾキノンジオキシマト配位子 L^{red} へと可逆的に還元できる non-innocent な配位子である¹⁾。われわれはジニトロソベンゼンルテニウム錯体 $[Ru_2(dmsO)_2(L^{ox})]$ (**1**)とベンゾキノンジオキシム $L^{red}H_2$ の反応で得られるビスキレート型の錯体 $[Ru_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$ において、キレート配位子間での酸化還元を伴った水素移動がおきることを明らかにした²⁾。今回、錯体**1**に対して種々のプロティックなキレート配位子を導入したジニトロソベンゼン錯体を合成した。

錯体**1**に対して1当量のエチレンジアミンあるいはジメチルグリオキシムを加えると、対応するキレート錯体**2**および**3**が得られた(式1)。錯体**2**、**3**の構造は単結晶X線構造解析によって決定した。これらの錯体の酸化還元挙動やプロトン応答性について議論する。



1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.

2) T. Harada, S. Kuwata, *The 101st Annual Meeting of CSJ*, **2021**, A14-4pm-02.

ホウ素置換内部アルキンのビニリデン転位

(中大理工) ○三坪 拓矢・坂尻 浩祐・岩本 貴寛・石井 洋一

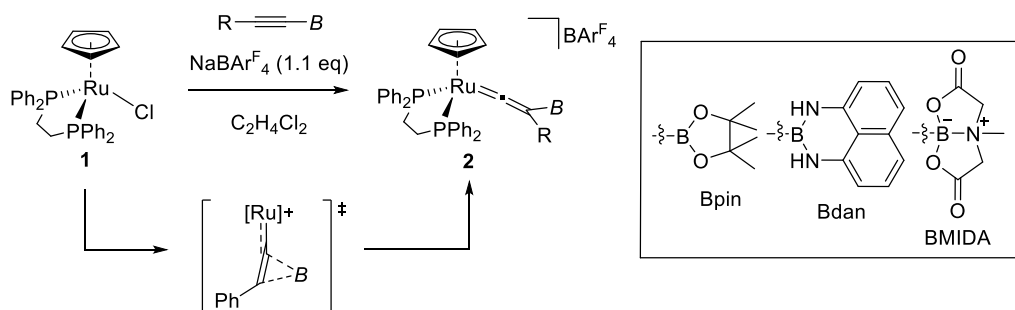
Vinylidene Rearrangement of Internal Alkynes with a Boryl Group (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Takuya Mitsubo, Kosuke Sakajiri, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii¹

Vinylidene rearrangement of alkynes provides a well-established and powerful method for alkyne transformations, while use of borylalkynes is still limited to one example with a terminal alkyne despite the synthetic utility of organoboron compounds. We herein report the first vinylidene rearrangement of internal borylalkynes, in which commonly used tricoordinate boryl groups are applicable in addition to a tetracoordinate borate-type group. Mechanistic study revealed that the rearrangement proceeds via 1,2-boryl migration regardless of the coordination number of the boron center, and that the electrophilic tricoordinate boryl group dramatically facilitates the rearrangement. The migration mode was elucidated by theoretical calculations to imply that the migration of the tricoordinate boryl groups is estimated to be an electrophilic process.

Keywords : Ruthenium; Boryl Group; Vinylidene Rearrangement; Internal Alkyne

ホウ素を利用した分子変換は近年活発に研究されているが、遷移金属錯体上でのビニリデン転位の例は BMIDA 基を持つ末端アルキンに限られている¹。加えて、本ビニリデン転位はボリル基の 1,2-転位により進行することが提唱されているが、ビニリデン転位における水素の高い転位能を鑑みると転位置換基は明らかではない。本研究では、ボリル基を持つ内部アルキンを用いてビニリデン転位の検討を行った。

遷移金属として[CpRuCl(dppe)] (1)を用いて、NaBAr^F₄存在下で種々のボリル置換内部アルキンとの反応を検討したところ、内部アルキンにおいてもビニリデン転位が進行することを見出した。本反応は、求核的なボリル基である BMIDA 基に加えて、求電子的なボリル基 (Bdan、Bpin) を持つアルキンに対しても適用可能であった。また、ビニリデン転位の速度がホウ素中心のルイス酸性に強く依存していることを見出すと共に、同位体標識実験からホウ素中心の配位数に関わらず、ボリル基の 1,2-転位により進行していることを明らかにした。発表では、置換基の電子的効果やホウ素の転位様式についても併せて報告する。



(1) F, Hill. *et al. Dalton Trans.* **2015**, 44, 5713-5726.

プロティックなピラゾールルテニウム錯体を用いたナフチルメチルアルコールのアミノ化反応

(立命館大生命¹・東工大物質理工²) ○藤井 啓輔¹・田島 直登²・榎木 啓人²・桑田 繁樹¹

Amination of Naphthylmethyl Alcohols with Protic Pyrazole Complexes of Ruthenium (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Keisuke Fujii,¹ Naoto Tashima,² Yoshihito Kayaki,² Shigeki Kuwata¹

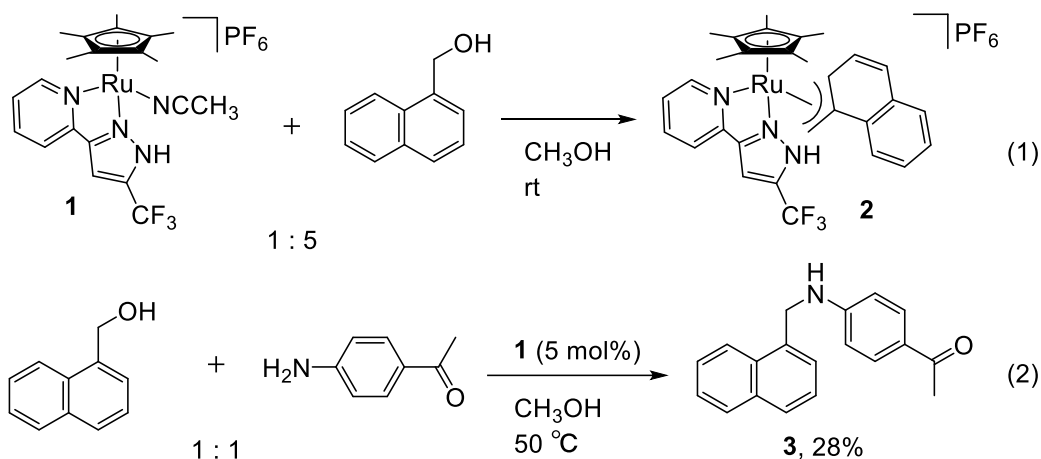
We have synthesized a variety of β -protic pyrazole complexes and explored their metal–ligand cooperative reactivities.^{1,2} For example, we have revealed that a ruthenium pyrazole complex **1** reacts with 1-naphthylmethyl alcohol to give the π -benzyl complex **2**.³ We report here amination of 1-naphthylmethyl alcohol catalyzed by **1**.

The reaction of 1-naphthylmethyl alcohol with an equimolar amount of *p*-acetylaniline in the presence of 5 mol% of **1** resulted in formation of the benzylic substitution product **3** in 28% yield. The reaction mechanism and substituent effect of aniline will be discussed.

Keywords: Ruthenium; Pyrazole Complex; π -Benzyl Complex; Amination

当研究室では、金属 β 位にブレンステッド酸点をもつピラゾール錯体を種々合成し、その金属と配位子が協働する反応性について研究している^{1,2)}。その一環として以前、式1に示すようにルテニウムピラゾール錯体 **1** が 1-ナフチルメチルアルコールと反応して、 π ベンジル錯体 **2** を与えることを明らかにした³⁾。今回、錯体 **1** が 1-ナフチルメチルアルコールのアミノ化の触媒となることを見いだしたので報告する。

5 mol%の錯体 **1** の存在下、1-ナフチルメチルアルコールと 1 当量の *p*-アセチルアニリンをメタノール中 50 °C で攪拌すると、ベンジル位置換生成物 **3** が収率 28% で得られた (式2)。反応機構やアニリンの置換基が本反応に与える影響について議論する。



1) W.-S. Lin, S. Kuwata, *Molecules* **2023**, 28, 3529.

2) N. Tashima, S. Ohta, S. Kuwata, *Faraday Discuss.* **2019**, 220, 364.

3) N. Tashima, S. Kuwata, *The 99th Annual Meeting of CSJ*, **2019**, 2D1-36.

ビス(アминаール)-1,8-ナフチリジン配位子をもつ多核銅錯体の合成と性質

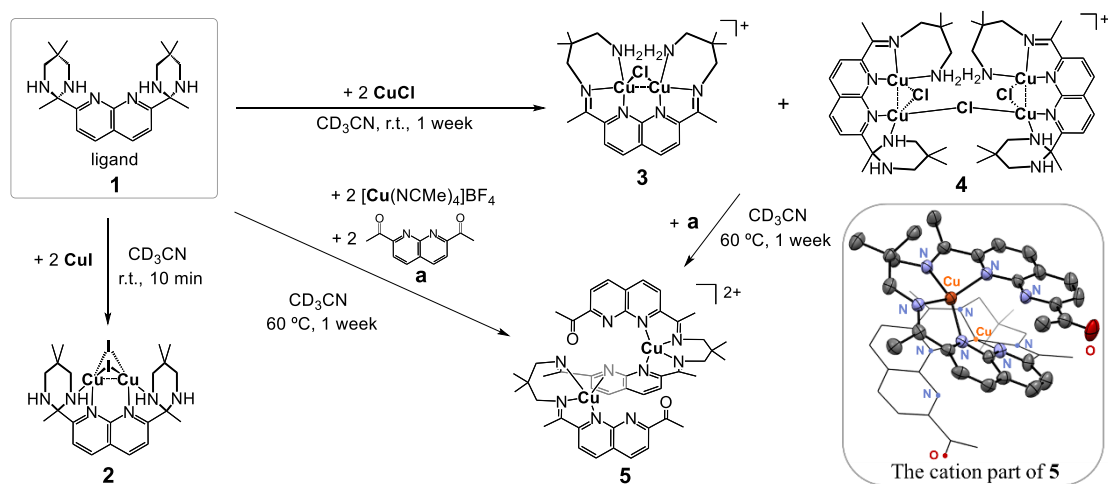
(東北大院理) ○御嶽 彩乃・小室 貴士・橋本 久子

Synthesis and Properties of Multinuclear Copper Complexes Supported by a Bis(aminal)-1,8-Naphthyridine Ligand (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Ayano Mitake, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

Multi-nuclear copper complexes supported by nitrogen-based chelate ligands are of great interest due to their relevance to the active centers of metalloenzymes such as tyrosinase.¹ In this study, we developed a new multidentate ligand **1** composed of a rigid 1,8-naphthyridine backbone and cyclic aminal moieties, which was then used for the synthesis of several multinuclear complexes **2–4**. For example, treatment of **1** with CuI afforded **2**. Meanwhile, treatment of **1** with CuCl afforded **3** and **4** through the ring opening of the aminal moieties. Although **3** and **4** were not separable, addition of 2,7-diacetyl-1,8-naphthyridine **a** to the mixture gave a helical-type dicopper complex **5** as the main product. Complex **5** was also obtained directly from **1**, **a**, and [Cu(NCMe)₄]BF₄.

Keywords : Multinuclear Complex; Copper Complex; Naphthyridine; Cyclic Aminal; Crystal Structure

窒素多座配位子をもつ多核銅錯体は、チロシナーゼなどの金属酵素の活性中心の機能モデルとして注目されている¹⁾。本研究では、剛直な1,8-ナフチリジン骨格と、開環により柔軟に配位様式が変わりうる環状アминаール部位とを組み合わせた新規配位子**1**を開発し、銅試薬との反応により多核錯体**2–4**へと誘導した。例えば、**1**とCuIとの反応では**2**が瞬時に生成した。一方、**1**とCuClとの反応では、アминаール部位の開環を伴い、**3**と**4**が生成した。これらは分離できなかったが、**3**と**4**の混合物に2,7-ジアセチル-1,8-ナフチリジン**a**を反応させると、錯体**5**が生成した。また、錯体**5**は、**1**, **a** および[Cu(NCMe)₄]BF₄からも直接合成できた。X線結晶構造解析から、錯体**5**が珍しいらせん型構造をもつ二核錯体であることを明らかにした。



1) M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4077–4098.

大環状配位子内に構築した二核ニッケルおよび銅中心を用いた触媒的 C-H 水酸化反応

(阪大院理) ○西村環・山中慶太・落合建太・畑中翼・船橋靖博

Catalytic C-H Hydroxylation by Dinickel and Dicopper Centers supported by a Macrocyclic Ligand (*Osaka Univ.*) ○Tamaki Nishimura, Keita Yamanaka, Kenta Ochiai, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To achieve more efficient and selective hydroxylation of hydrocarbon, we performed synthesis and reaction of dinickel and dicopper complexes having a macrocyclic ligand. The macrocyclic ligand has two bis(aminomethyl)pyridine moieties, and thus is capable of retaining dinuclear metal centers. Reaction of the ligand with nickel salts or copper salts provided desired complexes **1-3**, confirmed by X-ray diffraction, respectively. The complexes **1-3** were found to promote hydroxylation of benzene and cyclohexane in the presence of hydrogen peroxide as an oxidant, and to be highly durable in comparison with the reported catalysts.

Keywords : Catalytic Hydroxylation; Dinuclear Complexes; Macrocyclic Ligands; Multidentate Ligands; Hydrogen Peroxide

ベンゼンやアルカンの直接的な水酸化反応は、それらが持つ大きな結合解離エネルギーにより困難であり、温和な条件で高効率で駆動する触媒開発が課題となっている。本研究では、より高効率で高選択的な触媒的 C-H 水酸化を目指して、大環状配位子を用いて二核ニッケルおよび銅錯体を合成し、反応を検討した。用いた大環状配位子はビス(アミノメチル)ピリジン部位を2つ有しており、二核構造をそれぞれ三座で外側から保持するため、結果として反応に関与する配位座が向かい合い、また立体的に空いた状態となることが特徴である。

目的とする二核ニッケルおよび二核銅錯体 **1-3** は、大環状配位子に酢酸ニッケル(II)、酢酸銅(II)、または銅(II)トリフラートを作用させることで合成した(**Figure 1**)。X線構造解析により、いずれの錯体においても2つの金属中心が比較的近い位置にあることがわかった。錯体 **1-3** を用いて過酸化水素を酸化剤とした触媒的水酸化を試みたところ、ベンゼンやシクロヘキサンの水酸化が可能であることを見出した。生成物の収量を時間追跡したところ、触媒回転頻度(TOF)や選択性は既報の二核錯体と同程度であったが、一方で触媒が非常に長寿命であり、最終的な触媒回転数(TON)がベンゼンで 2.5×10^4 、シクロヘキサンの 5.6×10^3 に到達することがわかった。

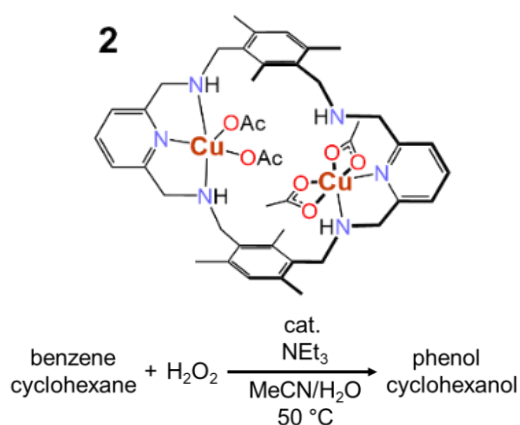


Figure 1. 二核銅アセテート錯体 **2**(上)
および触媒的水酸化反応(下)

窒素上がベンゾイミダゾリルメチル基で置換されたイミダゾリウムあるいはその脱プロトン化体を持つニッケル二価錯体の合成と結晶構造

(弘前大院理工¹) ○村上 辰成¹・岡崎 雅明¹・太田 俊¹

Synthesis and Crystal Structures of Ni(II) Complexes Having an *N*-Benzimidazolylmethylated Imidazolium or Its Deprotonated Form

(¹ Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University) ○Tatsunari Murakami,¹ Masaaki Okazaki,¹ Shun Ohta¹

Transition metal complexes bearing benzimidazole derivatives form various network structures as the benzimidazole ring serves as the site for hydrogen bonds and/or π - π interactions.¹ In this study, we newly synthesized complexes **1** and **2** (Figs. 1c and 1d) and investigated the network structures in their crystalline states.

Keywords : Nickel Complex; Imidazolium Salt; Benzimidazole; Single Crystal X-ray Structure Analysis; Hydrogen Bond

ベンゾイミダゾール誘導体を配位子とする遷移金属錯体は、ベンゾイミダゾール環が水素結合点や π - π 相互作用部位としてはたらくため、結晶状態においてさまざまなネットワークを形成する¹⁾。我々も Fig. 1a に示す2つのベンゾイミダゾール環が炭素原子で連結された配位子を持つ錯体 **A** や **B** のネットワーク構造をこれまで明らかにしてきた²⁾。本研究では、炭素原子を介してベンゾイミダゾール環とイミダゾリウム塩が連結した配位子 **L** (Fig. 1b) あるいはその脱プロトン化体を持つ錯体 **1** と **2** (Fig. 1c および 1d) を合成し、結晶状態を調べた。

錯体 **1** は、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に対して配位子 **L** を作用させることにより合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は隣接する分子間で $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ 水素結合、 $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ 水素結合および π - π 相互作用を形成していることが分かった (Fig. 2)。一方錯体 **2** は、**L** を KO^tBu で処理した後、半当量の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と反応させることで合成した。発表では、錯体 **2** のネットワーク構造も報告する。

1) Wang, Y.-Y. *et al.*, *J. Coord. Chem.* **2006**, 59, 1106–1121. 2) Ohta, S. *et al.*, (a) *Cryst. Growth. Des.* **2020**, 20, 4046–4053. (b) *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 19890–19898.

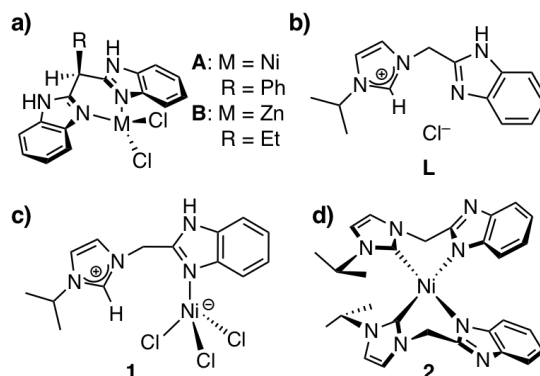


Fig. 1 Structures of (a) **A**, **B** (b) **L**, (c) **1**, and (d) **2**.

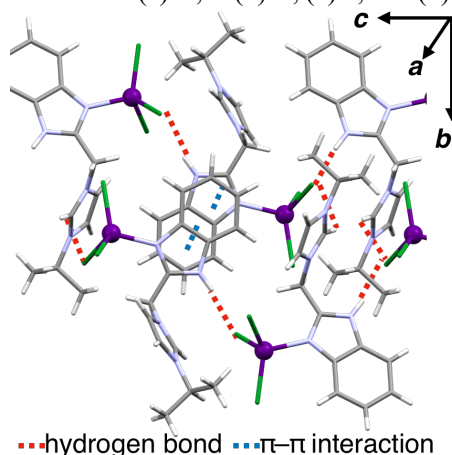


Fig. 2 Crystal structure of **1**.

Pd 単核(I) 錯体の生成と反応性

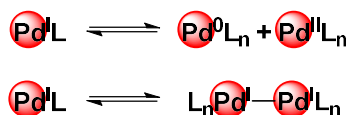
(東工大物質理工¹・防衛大応化²) ○井上 稜雅¹・池田 周平¹・竹内 さゆり¹・山本 浩二²・重田 翼¹・村橋 哲郎¹

Generation and Reactivity of Monovalent Palladium Mononuclear Complexes (*School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*¹; *Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*²) ○Ryoga Inoue¹, Shuhei Ikeda¹, Sayuri Takeuchi¹, Koji Yamamoto², Tsubasa Omoda¹, Tetsuro Murahashi¹

Monovalent Pd(I) radical complexes with d⁹ electron configuration have been thought to be unstable due to the facile disproportionation to Pd(0) and Pd(II) species or dimerization through the formation of a Pd–Pd bond. There are few reports on the synthesis and reactivity of mononuclear Pd(I) complexes. Our group has successfully synthesized mononuclear Pd(I) complexes containing phosphine ligands. In this presentation, we will report the generation of the mononuclear Pd(I) complexes and some reactions.

Keywords: Monovalent Palladium

ラジカル型の単核 Pd(I)錯体は、Pd(0)と Pd(II)に不均化するほか、Pd–Pd 結合を形成して二量化する傾向があるため、合成が難しいとされてきた。このため、Pd 単核(I)錯体の反応性の調査もこれまでにほとんど行われてきていない。当研究室では最近、ホスフィン配位子を有する単核 Pd(I)錯体の合成に成功している。今回、ホスフィン配位子を用いた単核 Pd(I)錯体の合成に関する新たな知見と反応性に関して報告する。



ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成

(立命館大生命¹・東工大物質理工²) ○加藤 大智¹・草野 祐弥¹・原田 卓弥²・桑田 繁樹¹

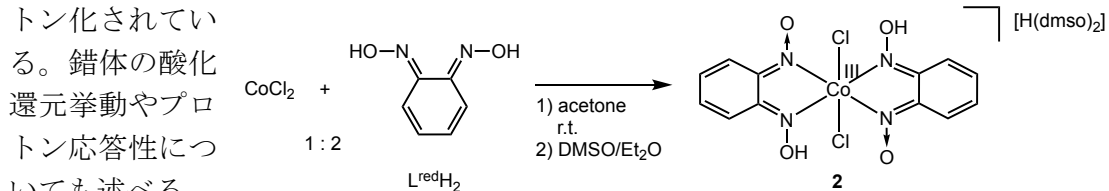
Synthesis of Bis(chelate) Cobalt Complexes Bearing Benzoquinone Dioxime Ligands (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials Science and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Daichi Kato,¹ Yuya Kusano,¹ Takuya Harada,² Shigeki Kuwata¹

Ortho-benzoquinone dioxime $L^{\text{red}}H_2$ is expected to be a non-innocent ligand participating in proton and electron transfer.¹ For example, the ruthenium complex $[Ru_2(L^{\text{ox}})(L^{\text{red}}H_2)]$ (**1**) contains the deprotonated oxime ligand L^{red} and two-electron oxidized form L^{ox} , which undergo facile hydrogen transfer between them.² We report here related cobalt complexes.

Reaction of anhydrous cobalt(II) dichloride and two equiv of $L^{\text{red}}H_2$ and subsequent recrystallization from DMSO led to the formation of the anionic cobalt(III) complex $[H(dmsO)_2][CoCl_2(L^{\text{red}}H)_2]$ (**2**) in 56% yield. The sharp signals in the ¹H NMR spectrum of **2** suggested the diamagnetic nature of **2**. X-ray analysis revealed that detailed structure of **2** bearing two singly-deprotonated, monoanionic $L^{\text{red}}H$ ligands. The redox behavior and proton response of **2** will also be discussed.

Keywords : Cobalt; Oxime Ligand; Redox

オルトベンゾキノンジオキシム $L^{\text{red}}H_2$ は、プロトン応答だけでなく酸化還元にも直接関与する non-innocent な配位子として期待される¹⁾。例えばルテニウム錯体 $[Ru_2(L^{\text{red}}H_2)(L^{\text{ox}})]$ (**1**)は、脱プロトン化された $L^{\text{red}}H_2$ が2電子酸化を受けた形のジニトロソベンゼン配位子 L^{ox} を有しており、酸化状態が異なる二つのキレート配位子間での水素原子移動が素早く進行する²⁾。今回、関連するコバルト錯体について報告する。無水塩化コバルト(II)と2当量の $L^{\text{red}}H_2$ をアセトン中で攪拌した後に、ジメチルスルホキシドから再結晶したところ、アニオン性コバルト(III)錯体 $[H(dmsO)_2][CoCl_2(L^{\text{red}}H)_2]$ (**2**)が収率56%で得られた(式)。錯体**2**の¹H NMRスペクトルは鋭いシグナルを示し、反磁性であることが示唆された。さらに単結晶X線構造解析によって**2**の構造を明らかにした。結晶中には錯体あたり3分子のDMSOが含まれており、オキシムや外圏のプロトンと水素結合を形成している。ルテニウム錯体**1**とは異なり、二つのキレート配位子はともにオキシム型の酸化状態にあり、オキシムの片側が脱プロトン化されている。錯体の酸化還元挙動やプロトン応答性についても述べる。



1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.

2) T. Harada, S. Kuwata, *The 67th Symposium on Organometallic Chemistry*, **2021**, PA-42.

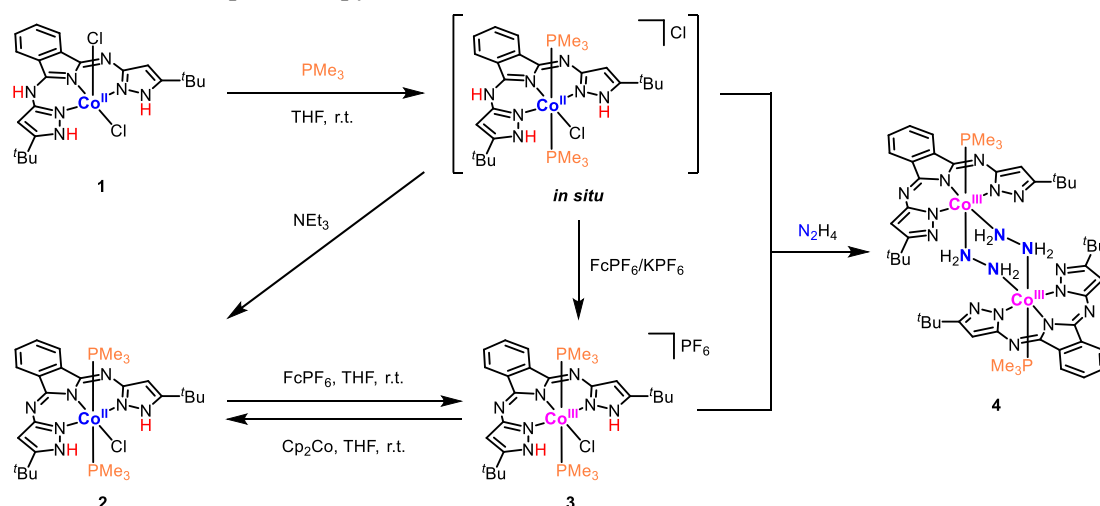
Redox Interconversion and Reactivities of Isoindoline-Based Polyprotic Cobalt(II)/(III) Pincer Complexes

(¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Wei-Syuan Lin,¹ Shigeki Kuwata²

Keywords: Cobalt; Pincer Ligand; Pyrazole; Isoindoline; One-electron Redox

Protic pyrazole has been attractive ligands in coordination chemistry owing to their proton-responsive nature.¹ Recently, our group has introduced two protic pyrazoles into diiminoisoindoline framework to synthesize a new type of pincer ligand, ^tBuLH₃ (1,3-bis(5-*tert*-butylpyrazol-3-ylimino)isoindoline), which has a total of three ionizable NH groups. We have also isolated a series of its iron and cobalt complexes and explored their reactivity.^{2,3} In this work, we investigated the redox interconversion between cobalt(II)/(III) complexes as well as their reactivity.

The reaction of [CoCl₂(^tBuLH₃)] (**1**) with PMe₃ in a 1:2 ratio resulted in the formation of a cobalt(II) transient species, which was observed by ¹H NMR spectrum. Subsequent addition of an equimolar amount of NEt₃ and FcPF₆/KPF₆ (Fc = Cp₂Fe) afforded cobalt(II) and cobalt(III) bis(phosphine) complexes [CoCl(PMe₃)₂(^tBuLH₂)]ⁿ⁺ (*n* = 0 (**2**), 1 (**3**)) with a mono-deprotonated, L₂X-type ligand, respectively. The interconversion of **2** and **3** could be achieved with FcPF₆ and Cp₂Co, which highlights the one-electron redox ability of the cobalt complexes. On the other hand, addition of hydrazine to the transient species or **3** afforded the hydrazine-bridged cobalt(III) complex [Co(PMe₃)(^tBuL)]₂(μ₂-N₂H₄)₂ (**4**) with dissociation of a phosphine ligand. The products **1–4** were fully characterized by X-ray diffraction analysis along with ESI-MS and ¹H, ³¹P NMR spectroscopy.



- 1) W.-S. Lin, S. Kuwata, *Molecules* **2023**, 28, 3529.
- 2) T. Toda, S. Kuwata, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 1471.
- 3) W.-S. Lin, S. Kuwata, *The 73rd Conference of JSCC*, 1Aa-01 (**2023**).