

## フェナントロリン-イミノキノン配位子の合成とニッケル触媒交差求電子剤カップリングへの応用

(東大院総合文化) ○宮部 浩人・岩井 智弘・寺尾 潤

Synthesis of Phenanthroline-Iminoquinone Ligands and Their Application to Nickel-Catalyzed Cross-Electrophile Coupling (*Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo*)

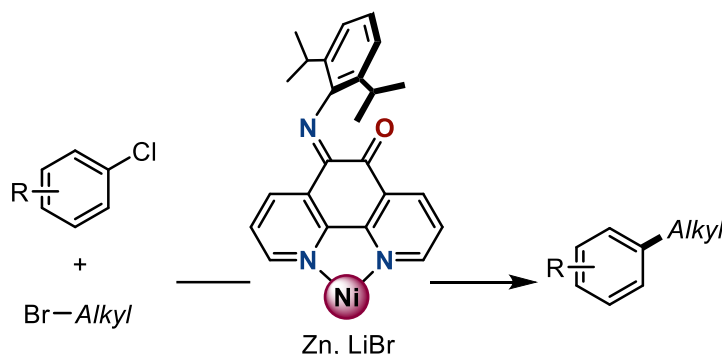
○Hiroto Miyabe, Tomohiro Iwai, Jun Terao

Transition-metal complex catalysts with redox-active ligands enable precise control of the catalytic properties based on various redox states of both the ligands and the metals. We are intrigued by an iminoquinone structure as a redox active site, which allows steric and electronic tuning by modification of the imine nitrogen substituent, and thus introduced this motif into strong *N,N'*-chelating 1,10-phenanthroline to develop a new redox-active ligand. Phenanthroline-iminoquinone bearing 2,6-diisopropylphenyl group exhibited superior ligand performance compared with common bipyridine-based ligands in Ni-catalyzed cross-electrophile coupling between aryl halides and alkyl halides using zinc metal as a reductant.

**Keywords :** Redox-Active Ligand, Iminoquinone, Phenanthroline, Nickel Catalyst, Cross-Electrophile Coupling

酸化還元活性配位子を有する遷移金属錯体は、配位子と金属原子の両方の酸化還元特性を利用できることから、多様な電子状態制御に基づく触媒機能の発現が期待される<sup>1)</sup>。我々は、酸化還元活性部位としてイミノ基窒素原子上の置換基により立体的および電子的制御が可能なイミノキノン構造に着目し、これを強固なキレート配位能をもつ1,10-フェナントロリン骨格に組み込んだフェナントロリン-イミノキノン配位子を開発した。本発表では、この配位子の合成、性質、触媒反応への応用を報告する。

フェナントロリン-イミノキノン配位子は、1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンと対応するアニリンとの縮合により合成した。イミン窒素原子上に2,6-ジイソプロピルフェニル基を有するフェナントロリン-イミノキノン配位子は、金属亜鉛を還元剤とするハロゲン化アリールとハロゲン化アルキルとのニッケル触媒交差求電子剤カップリング<sup>2)</sup>において、一般的なビピリジン系配位子よりも優れた配位子性能を示した。



1) Adhikari, D. *et al. ACS Catal.* **2022**, *12*, 13075.

2) Weix, D. J. *et al. Chem. Rev.* **2024**, *124*, 13397.