

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

📅 2025年3月29日(土) 13:00 ~ 14:50 📍 [B]A501(第2学舎 1号館 [5階] A501)

**[[B]A501-4pm] 09. 錯体化学・有機金属化学**

座長：Jung Jieun、岩井 智弘

## ◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[B]A501-4pm-01]

亜鉛をnon-innocent配位子とする6族金属錯体の合成・構造・反応性

○島袋 泰盛<sup>1</sup>、鷹谷 絢<sup>2</sup> (1. Science Tokyo、2. 阪大)

## ◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[B]A501-4pm-02]

水溶性レニウム錯体の還元的疎水化を利用した人工脂質膜におけるCO<sub>2</sub>光還元反応系の開発○徐 盛浩<sup>1</sup>、滝沢 進也<sup>1</sup>、正井 宏<sup>1</sup>、岩井 智弘<sup>1</sup>、寺尾 潤<sup>1</sup> (1. 東大院総合)

## ◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[B]A501-4pm-03]

ビピリジル系リンカー配位子を有するイリジウム二核錯体の合成と水の光還元反応

○大槇 淳矢<sup>1</sup>、矢野 なつみ<sup>1</sup>、片岡 祐介<sup>1</sup> (1. 島根大院自然科学)

## ◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[B]A501-4pm-04]

フェナントロリン誘導体が配位したシクロメタレート型イリジウム錯体の合成と光物理的性質

○池田 光<sup>1</sup>、矢野 なつみ<sup>1</sup>、片岡 祐介<sup>1</sup> (1. 島根大院自然科学)

## ◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[B]A501-4pm-05]

BINAP配位子を有する不斉二核イリジウム錯体の合成と物性

○後藤 七海<sup>1</sup>、稲垣 昭子<sup>1</sup> (1. 成蹊大学)

13:50 ~ 14:00

休憩

## ◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[B]A501-4pm-06]

PNNP型Ir錯体およびイオン液体を用いた光誘起による温和な条件下でのCO<sub>2</sub>水素化反応○千田 裕斗<sup>1</sup>、多賀 光希<sup>1</sup>、知恩 鄭<sup>1</sup>、斎藤 進<sup>1,2</sup> (1. 名大院理、2. 名大IRCCS)

## ◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[B]A501-4pm-07]

イリジウム触媒による飽和環状アミンのα位不斉アルキル化反応の開発

○小林 龍太郎<sup>1</sup>、山川 健太郎<sup>1</sup>、西村 貴洋<sup>1</sup> (1. 大阪公立大学)

## ◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[B]A501-4pm-08]

ジチオグリセロールと2,2'-ビピリジンを含む白金(II)錯体配位子の合成と性質

○新谷 雄成<sup>1</sup>、吉田 将己<sup>1</sup>、吉成 信人<sup>1</sup> (1. 阪大院理)

## ◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[B]A501-4pm-09]

[2.2]パラシクロファンを配位子とした二核及び三核白金サンドイッチ錯体の合成

○末永 東子<sup>1</sup>、田村 峻介、山本 浩二<sup>2</sup>、重田 翼<sup>1</sup>、村橋 哲郎<sup>1</sup> (1. 東京科学大学、2. 防衛大)

## ◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[B]A501-4pm-10]

C4位を置換した*N*-ヘテロ環状カルベン-金錯体の合成と触媒反応への応用○稲葉 脩<sup>1,2</sup>、深谷 訓久<sup>1</sup>、崔 準哲<sup>1</sup>、水崎 智照<sup>3</sup>、高木 由紀夫<sup>3</sup>、松本 和弘<sup>1,2</sup> (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 茨城大学大学院理工学研究科、3. エヌ・イーケムキャット (株) )

## 亜鉛を non-innocent 配位子とする 6 族金属錯体の合成・構造・反応性

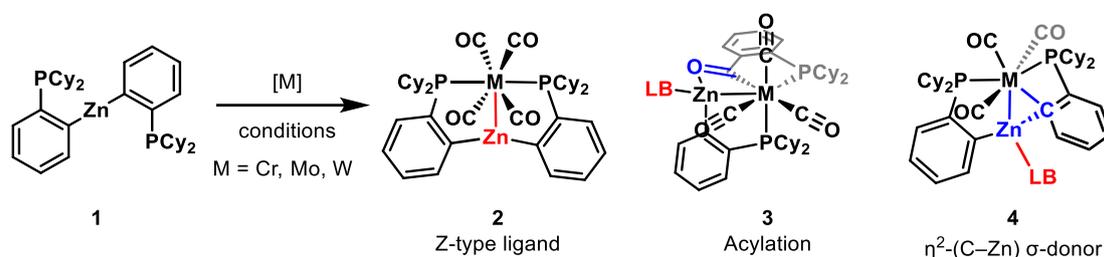
(Science Tokyo<sup>1</sup>・阪大基礎工<sup>2</sup>) ○島袋 泰盛<sup>1</sup>・鷹谷 絢<sup>2</sup>

Synthesis, Structure and Reactivity of Group 6 Metal Complexes Bearing Lewis Acidic Zinc as a Non-Innocent Metalloligand (<sup>1</sup>Graduate Department of Chemistry, Science Tokyo, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Taisei Shimabukuro,<sup>1</sup> Jun Takaya<sup>2</sup>

We previously reported efficient synthesis of bis(*o*-phosphinophenyl)zinc **1** as a Z-type PZnP-ligand and its complexation with ruthenium and palladium. Herein we have found that **1** reacted with group 6 metal carbonyl complexes (M = Cr, Mo, W) to afford PZnP-MCO<sub>4</sub> complexes **2** with Zn acting as a Z-type ligand. Addition of DMAP to **2** induced an unexpected carbonyl insertion reaction to the C–Zn bond, resulting in the formation of acylated complexes **3**. Furthermore, we also succeeded in synthesizing  $\eta^2$ -(C–Zn)M complexes **4**, where the Lewis base-activated C–Zn bond acts as a  $\sigma$ -donor. These ligation modes are proven to be interchangeable through addition and removal of the Lewis base and carbonyl ligands, demonstrating unique reactivity of bis(*o*-phosphinophenyl)zinc as a non-innocent ligand.

*Keywords* : Zinc; Z-type ligand; group 6 metals; non-innocent ligand

当研究室では以前、ビス(*o*-ホスフィノフェニル)亜鉛 **1** の簡便合成法の開発に基づき、これを Z 型ピンサー配位子として持つルテニウムおよびパラジウム錯体の合成を報告した。今回我々は、**1** と 6 族金属カルボニル錯体との錯形成により、亜鉛が Z 型配位子として 6 族金属に配位した PZnP-M(CO)<sub>4</sub> 錯体 **2** (M = Cr, Mo, W) の合成と構造解析に成功した。さらに、本錯体の亜鉛が“外部基質に対する配位場を 1 つ有する Z 型配位子”であることに注目し、種々の塩基性化合物との反応を試みたところ、DMAP を添加することで C–Zn 結合に対してカルボニル配位子が挿入したアシル錯体 **3** へと変換できることを見出した。さらに、錯体前駆体や反応条件を変えることで C–Zn 結合が  $\sigma$ -ドナーとして 6 族金属に配位した  $\eta^2$ -(C–Zn)M(CO)<sub>3</sub> 錯体 **4** が得られることもわかった。さらに、これらの錯体はルイス塩基の有無や反応条件に応じて相互変換可能であることも明らかとし、亜鉛がその配位様式を 3 通りに変化させる non-innocent 配位子であることを示した。



## 水溶性レニウム錯体の還元的疎水化を利用した人工脂質膜におけるCO<sub>2</sub>光還元反応系の開発

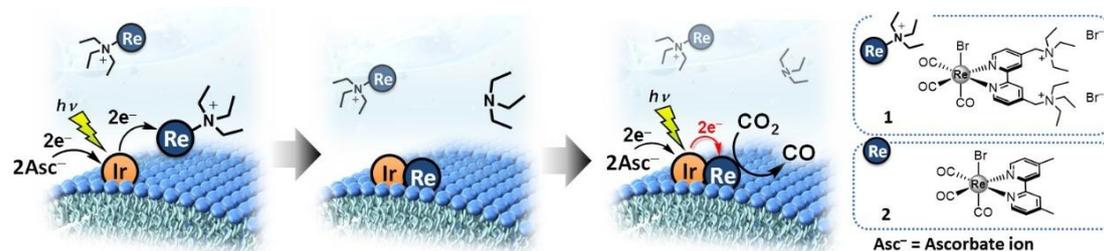
(東大院総合文化) ○徐 盛浩、滝沢 進也、正井 宏、岩井 智弘、寺尾 潤

Development of CO<sub>2</sub> Photoreduction System on Lipid Membranes Based on Reductive Hydrophobization of a Water-Soluble Rhenium Complex (<sup>1</sup>*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Morihiro Jo, Shin-ya Takizawa, Hiroshi Masai, Tomohiro Iwai, Jun Terao

We recently reported a visible light-driven CO<sub>2</sub> reduction system in water using lipid membranes as a reaction field.<sup>1)</sup> In order to further improve the reaction efficiency, electron transfer process from a photosensitizer to a catalyst embedded in the membrane should be taken into account. However, a conventional method, by which both the photosensitizer and catalyst are randomly incorporated into the membrane, has difficulty in maximizing the efficiency of electron transfer between them. Thus, we adopted a new strategy to control their spatial position, in which the photosensitizer (**Ir**) was immobilized on the membrane surface whereas water-soluble Re catalyst precursor **1** was dissolved in the outer aqueous phase (**Fig. 1**). In this system, hydrophobic Re catalyst **2**, generated via photoreduction of **1** with **Ir** and subsequent Hoffman-type elimination,<sup>2)</sup> was expected to be trapped near the Ir photosensitizer. In fact, the amount of CO generated from this system was higher than that from the conventional system.

*Keywords* : CO<sub>2</sub> Photoreduction; Lipid Membrane; Photosensitizer; Rhenium Complex; Photoinduced Electron Transfer

最近我々は、人工脂質膜を反応場とした水中での可視光駆動 CO<sub>2</sub> 還元反応を報告した<sup>1)</sup>。この反応をさらに高効率化するためには、光増感剤と触媒間の円滑な電子移動が重要であるが、光増感剤と触媒が膜に無秩序に導入される従来の手法ではそれが困難であった。そこで我々は今回、光増感剤と触媒の近接化を目的として、膜上に固定された Ir 光増感剤が、外水相にある第四級アンモニウム塩含有 Re 触媒前駆体 **1** を還元的に疎水化して生じた **2** を光増感剤近傍に捕捉する方法を着想した (図 1)<sup>2)</sup>。実際に、本手法による CO<sub>2</sub> 光還元反応系の CO 発生量は、触媒を膜に予め取り込ませる従来法と比較して増加した。



**Figure 1.** 本研究で目指す反応系の構築戦略

- 1) S. Takizawa, S. Murata, J. Terao *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15049.
- 2) 第四級アンモニウム塩含有 Re 触媒の還元に伴う Hoffman 型脱離の例: V. S. Thoi *et al.* *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 13011.

## ビピリジル系リンカー配位子を有するイリジウム二核錯体の合成と水の光還元反応

(島大院自然科学<sup>1</sup>) ○大槇 淳矢<sup>1</sup>・矢野 なつみ<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>

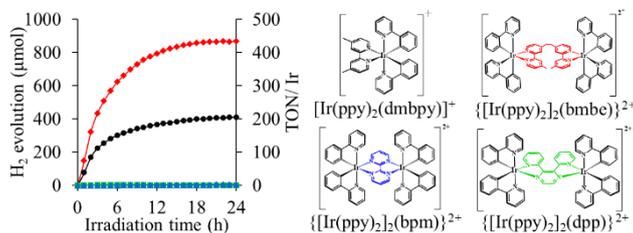
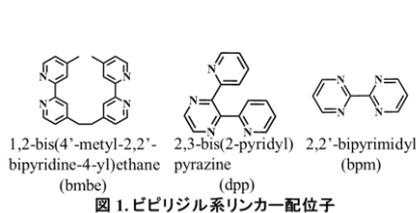
Synthesis and photo-hydrogen evolution reactions of the dinuclear iridium (III) complexes with bipyridyl derivative linkers (<sup>1</sup>Shimane University) ○Junya Omaki<sup>1</sup>, Natsumi Yano<sup>1</sup>, Yusuke Kataoka<sup>1</sup>

The artificial photosynthetic systems involving cyclometalated iridium complex,  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ , as a photosensitizer (PS) exhibit highly efficient photochemical hydrogen evolution in the presence of sacrificial reducing agent (SRA) and hydrogen evolution catalyst (HEC). However, as is well known, the  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  ligands of their complexes are easily dissociated from Ir center in the course of photoreactions. In this study, we prepared three dinuclear iridium complexes with different bipyridyl linkers,  $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$  ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N} = 1,2\text{bis}(4\text{'-methyl-}2,2\text{'-bipyridine-4-yl)ethane}$ ,  $2,3\text{-bis}(2\text{-pyridyl)pyrazine}$ ,  $2,2\text{'-bipyrimidyl}$ ), and applied them as the PS for photochemical hydrogen evolution reactions. Results of synthesis, crystal structures, photophysical properties, electrochemical properties and hydrogen generation reaction of the  $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$  are summarized and discussed in this presentation.

**Keywords** : Photohydrogen generation reaction, cyclo metalated iridium complex

[緒言] シクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ を光増感剤(PS)として使用した人工光合成システムは、犠牲剤(SRA)と水素発生触媒(HEC)存在下で高効率な水素発生を示す。しかしながら、イリジウム錯体の $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 配位子は、光反応中に容易に脱離することが報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、異なるビピリジル系リンカー配位子によって連結した3種類のイリジウム二核錯体 $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$  ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N} = 1,2\text{bis}(4\text{'-methyl-}2,2\text{'-bipyridine-4-yl)ethane}$ ,  $2,3\text{-bis}(2\text{-pyridyl)pyrazine}$ ,  $2,2\text{'-bipyrimidyl}$ )の合成を行い、水の光還元反応におけるPSとしての性能を調査した。

[実験] 本研究では図1に示すビピリジル系リンカー配位子と $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ の加熱反応により目的のイリジウム二核錯体を合成した。同定には、<sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, 元素分析, 単結晶 X線構造解析を使用した。なお当日は、 $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$ の光物理的性質、電気化学的性質および水の光還元反応を調査した結果について報告する。



1) N. Yano *et al.*, *J. Photochem. Photobio. A*, **400**, 112716 (2020).

## フェナントロリン誘導体が配位したシクロメタレート型イリジウム錯体の合成と光物理的性質

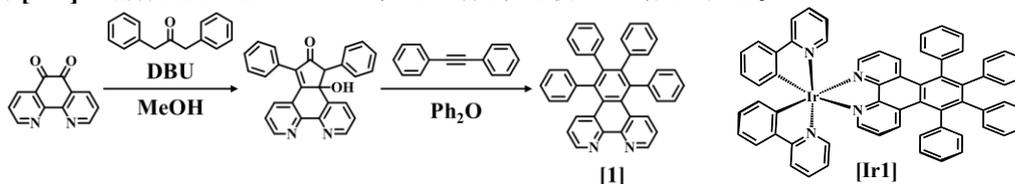
(島根大院自然科学<sup>1</sup>) ○池田光<sup>1</sup>・矢野なつみ<sup>1</sup>・片岡祐介<sup>1</sup>

Synthesis and photophysical properties of cyclometalated iridium complexes coordinated with phenanthroline derivatives. (<sup>1</sup>Shimane University) Ko Ikeda<sup>1</sup>, Natsumi Yano<sup>1</sup>, Yusuke Kataoka<sup>1</sup>.

Cyclometalated iridium complexes  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$  ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  = cyclometalated ligand,  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  = diimine ligand) have been studied in various fields of photochemistry because of the photophysical properties such as absorption and emission can be easily tuned due to type and structure of  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  ligands.<sup>[1,2]</sup> Most of the  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  ligands reported so far are derivatives of 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline (phen), and there are few studies investigating the synthesis, structure, photophysical properties, and photofunctions of iridium complexes with  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  ligands with extended  $\pi$ -conjugation system. In this study, we have developed a new iridium complex **[Ir1]** with tetraphenyl-benzo[1,10]phenanthroline (tpbp) **[1]**, which is a benzophenanthroline with four phenyl groups. The obtained iridium complexes were characterized various measurements; the crystal structure analysis revealed that the four phenyl groups of tpbp of **[Ir1]** are heavily distorted, resulting in a shift of redox potential and a change of luminescence properties. The synthesis of iridium complexes **[Ir2]** with ligands, which is cyclodehydrogenation on **[1]**, were carried out, and the results will also be presented.

**Keywords** : cyclometalated iridium complex, luminescent

シクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$  ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  = cyclometalated ligand,  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  = diimine ligand)は、 $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 配位子の種類や構造に起因して吸収や発光などの光物理的性質を容易に調整可能であることから、発光電気ダイオードや生体イメージング、人工光合成の分野で広く研究されてきた。<sup>[1,2]</sup>これまでに報告されてきた $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 配位子は2,2'-ビピリジンや1,10-フェナントロリン (phen)の誘導体がほとんどであり、phenよりも $\pi$ 共役系を拡張した配位子を有するイリジウム錯体の合成・構造・光物理特性・光機能性を調査した研究例は大変少ない。その為本研究では、ベンゾフェナントロリンにフェニル基が4つ結合した構造をとるtetraphenyl-benzo[1,10]phenanthroline (tpbp) **[1]**を $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 配位子として導入した新規イリジウム錯体**[Ir1]**を開発した。得られた**[Ir1]**について各測定を実施した所、**[Ir1]**の結晶構造からtpbpの4つのフェニル基が歪んだ構造を有しており、それに伴って酸化還元電位のシフトと発光特性の変化が生じている事が確認できた。また、**[1]**に脱水素環化反応を行った配位子**[2]**が配位したイリジウム錯体**[Ir2]**の合成も実施したので、その成果も併せて報告する。



[1] N. Yano, M. Handa, Y. Kataoka, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.* 2020, **400**(1), 112716.

[2] K. Ikeda, N. Yano, M. Handa, Y. Kataoka, *Molecules* 2025, **30**, 193.

## BINAP 配位子を有する不斉二核イリジウム錯体の合成と物性

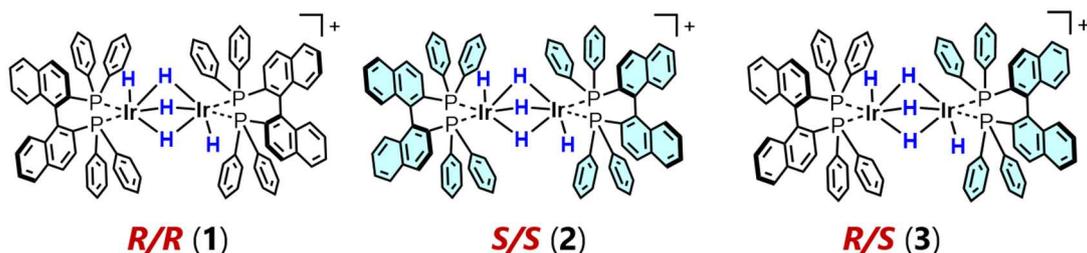
(成蹊大理工) ○後藤七海・稲垣昭子

Synthesis and Properties of Chiral Dinuclear Iridium Complexes Bearing BINAP Ligands  
(Department of Science and Technology, Seikei University) ○Nanami Goto, Akiko Inagaki

In the aim of developing novel multinuclear chiral complexes, synthesis of homoleptic and heteroleptic dinuclear iridium complexes bearing BINAP ligands were examined. The dinuclear iridium complexes bearing combinations of *R*-BINAP/*R*-BINAP, *S*-BINAP/*S*-BINAP, and *R*-BINAP/*S*-BINAP ligands (complexes **1**, **2**, and **3**, respectively) have been successfully synthesized and they were fully characterized by various spectroscopic data. In the  $^1\text{H}$  NMR spectra of **1** and **2**, five hydride signals appeared as 2:1:2 integral ratio, whereas those of **3** appeared as inequivalent five signals, showing unsymmetrical structure. UV-vis absorption, emission spectra, and CD spectra of the complexes are compared between the complexes.

**Keywords** : Iridium Complex; Chiral Complex; Dinuclear Complex

新規な不斉多核錯体の合成を目的に、BINAP 配位子を有するホモレプティックおよびヘテロレプティックな二核イリジウム錯体の合成に取り組んだ。*R*-BINAP/*R*-BINAP<sup>1)</sup>, *S*-BINAP/*S*-BINAP 配位子の組み合わせを有する二核イリジウム錯体（それぞれ化合物 **1**, **2**）の合成に加え、さらには *R*-BINAP/*S*-BINAP 配位子をそれぞれのイリジウム上に有する錯体 (**3**) の合成と単離に成功した。これらの錯体は、NMR、元素分析、質量分析により同定した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて錯体 **1**, **2** では、錯体中の5つのヒドリドシグナルが 2:1:2 で観測されるのに対して錯体 **3** では、全てのヒドリドシグナルが非等価に観測された。また、 $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルにおいても4つのリンのシグナルは全て非等価に観測され、分子の低い対称性が示唆された。また、紫外・可視吸収スペクトル、発光スペクトル、CDスペクトルを測定し、これらの化合物間でその光物性を比較した。また、励起状態における基底状態からの構造変化について理論計算に基づき議論する。



1) Y. Sofue, K. Nomura, A. Inagaki, *Organometallics* **2019**, 38, 2408.

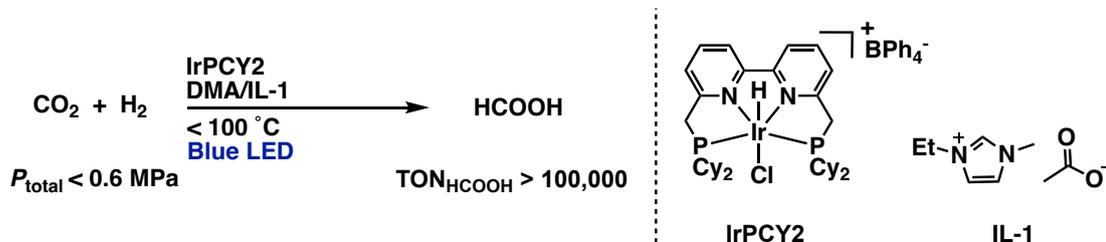
## PNNP 型 Ir 錯体およびイオン液体を用いた光誘起による温和な条件での CO<sub>2</sub> 水素化反応

(名大院理<sup>1</sup>・名大 IRCCS<sup>2</sup>) ○千田 裕斗<sup>1</sup>・多賀 光希<sup>1</sup>・鄭 知恩<sup>1</sup>・斎藤 進<sup>1,2</sup>  
 Photoinduced CO<sub>2</sub> hydrogenation under mild conditions using PNNP-type Ir complexes and ionic liquids. (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>IRCCS, Nagoya University)  
 ○Hiroto Chida,<sup>1</sup> Koki Taga,<sup>1</sup> Jieun Jung,<sup>1</sup> Susumu Saito<sup>1,2</sup>

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is produced in vast quantities from a range of processes intrinsic to human activities and is recognized as one of the primary contributors to climate change. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> is a clean method to synthesize formic acid, which serves as a promising hydrogen storage and energy-rich raw C<sub>1</sub> material. In our laboratory, CO<sub>2</sub> hydrogenation has been reported using Ir complexes with PNNP ligands, but subsiding the high temperature and pressure (~200 °C, ~10 MPa) is a challenge for practical application<sup>1</sup>. In this study, hydrogenation of CO<sub>2</sub> under mild conditions (~100 °C, ~0.6 MPa) was achieved by a synergic combination of ionic liquids and light energy. Formic acid was obtained as a main product with a catalytic turnover number (TON) of >100,000. The initial reaction mechanism was investigated using UV-vis spectroscopy and NMR spectroscopy, shedding light on the catalytic process.

*Keywords* : Carbon Dioxide; Ionic Liquid; Photo-induced Catalyst; Iridium Complex; Formic Acid

メタノールやギ酸、一酸化炭素は有機合成的に有用であり、特にギ酸は近年、水素貯蔵物質や C<sub>1</sub> 原料としての活用が期待されている。これらの C<sub>1</sub> 化合物の原料として二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が注目されており、CO<sub>2</sub> を変換するクリーンな方法として水素化が挙げられる。当研究室ではすでに PNNP 型四座配位子を有するイリジウム錯体 (**IrPCY2**) を用いて、高温・高圧 (200 °C,  $P_{\text{total}} = \sim 10$  MPa) の反応条件下、CO<sub>2</sub> の触媒的水素化による CH<sub>3</sub>OH 合成を達成している<sup>1)</sup>。しかし高エネルギー印加の必要性が、実用化に向けた課題であった。また、**IrPCY2** は可視光照射下で自己増感型触媒としても機能する<sup>2)</sup>。本研究では、可視光照射下、**IrPCY2** とイオン液体 (**IL-1**) を用いることで、低温・低圧 (~100 °C,  $P_{\text{total}} = \sim 0.6$  MPa) 条件下での温和な CO<sub>2</sub> 水素化を達成し、そのギ酸形成の触媒回転数 (TON<sub>HCOOH</sub>) は 100,000 を超えた。さらに、紫外可視分光測定や核磁気共鳴分析を用いて、初期的な反応機構を明らかにした。



- 1) B. Grømer, S. Saito. *Inorg Chem.* **2023**, 62, 14116–14123.
- 2) J. Jung, S. Saito, *et al.*, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 9218–9221.

## イリジウム触媒による飽和環状アミンの $\alpha$ 位不斉アルキル化反応の開発

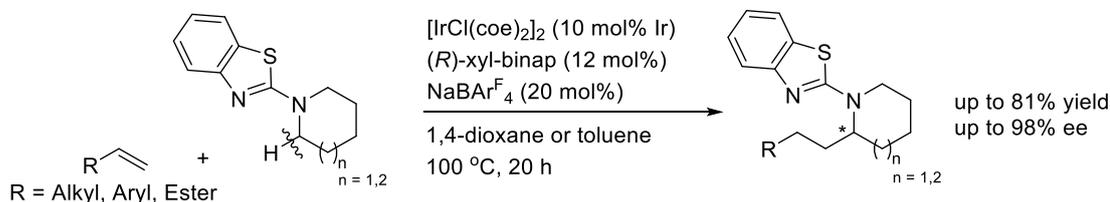
(阪公大院理) ○小林 龍太郎・山川 健太郎・西村 貴洋

Iridium-Catalyzed Enantioselective  $\alpha$ -C-H Alkylation of Saturated Cyclic Amines  
(Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Ryutaro Kobayashi, Kentaro Yamakawa, Takahiro Nishimura

Functionalized saturated cyclic amines are key structural motifs in natural products and bioactive compounds, and their enantioselective synthesis has been much studied. Transition-metal-catalyzed enantioselective direct C-H functionalization has been recognized as an efficient way to access chiral cyclic amines in step and atom-economical manners. We have recently developed the iridium-catalyzed enantioselective  $\alpha$ -C-H alkylation of saturated five-membered cyclic amines, where *N*-methylbenzimidazolyl group was used as a directing group for the highly enantioselective alkylation. However, there remained the problem that changing the ring size of saturated cyclic amines reduced the yield and enantioselectivity. Here we report iridium-catalyzed enantioselective alkylation of several saturated cyclic amines including piperidines and azepan having a benzothiazolyl group as an effective directing group for the high enantioselective alkylation reaction.

**Keywords :** Iridium; C-H Activation; Asymmetric Reaction; Saturated Cyclic Amines; Alkylation

官能基化された飽和環状アミンは、天然物や生物活性物質の基本骨格に多く含まれる有用な骨格であり、そのエナンチオ選択的な合成は多く研究されてきた。最近では、遷移金属触媒を用いて飽和環状アミンの C-H 結合をエナンチオ選択的に直接官能基化する反応が開発されている。所属研究室では最近、飽和五員環アミン  $\alpha$  位のエナンチオ選択的な直接 C-H アルキル化反応を初めて開発した<sup>1)</sup>。この反応では、配向基として *N*-メチルベンズイミダゾリル基を用いることで高エナンチオ選択的に付加反応が進行した。しかし、飽和環状アミンの環の大きさを変えると、収率とエナンチオ選択性が大きく低下するという課題が残されていた。本研究では、ベンゾチアゾリル基を配向基に選択することで、6 および 7 員環飽和環状アミンのアルキル化体が高エナンチオ選択的に得られることを見出した。



1) D. Yamauchi, K. Yamakawa, T. Nishimura, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6828.

## ジチオグリセロールと 2,2'-ビピリジン を有する白金(II)錯体配位子の合成と性質

(阪大院理<sup>1</sup>) ○新谷 雄成<sup>1</sup>・吉田将己<sup>1</sup>・吉成 信人<sup>1</sup>

Synthesis and property of a platinum(II) metalloligand with dithioglycerol and 2,2'-bipyridine ligands (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Yusei Shintani,<sup>1</sup> Masaki Yoshida,<sup>1</sup> Nobuto Yoshinari,<sup>1</sup>

Metal complexes with thiolate ligands are known to function as metalloligands with sulfur atoms as the coordination sites. For example, it was previously reported in our laboratory that a mononuclear Pt<sup>II</sup> complex ([Pt(H<sub>4</sub>tg)<sub>2</sub>(bpy)]) reacts with Cd<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, and Cu<sup>II</sup> to give heterometallic complexes<sup>1)</sup>. In this presentation, we report on the synthesis and properties of a new Pt<sup>II</sup> complex with a dithiolate ligand, [Pt(Hdtg)(bpy)] (**1**), and its coordination behavior toward silver ion.

The reaction with AgPF<sub>6</sub> was found to yield mixed metal complexes of a tetranuclear complex (**2**) and a pentanuclear supramolecular complex (**2'**).

*Keywords* : Platinum(II) Complexes, Polynuclear Complexes, Metallophilic Interaction

チオレート配位子をもつ金属錯体は、硫黄原子を配位部位とする錯体配位子として機能することが知られている。例えば、以前当研究室では、Pt<sup>II</sup> 単核錯体 ([Pt(H<sub>4</sub>tg)<sub>2</sub>(bpy)]) (H<sub>5</sub>tg = 1-thio-β-D-glucose) が、Cd<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup>、Cu<sup>II</sup> と反応して異種金属錯体を与えることを報告している<sup>1)</sup>。これまでに錯体配位子に用いられたチオレート配位子の多くは単座チオレート類であり、ジチオレート配位子を用いた錯体配位子の開発例はほとんど報告されていない。本研究では、2つのチオール基と1つのヒドロキシ基をもつジチオグリセロール (1,3-dimercapto-2-propanol = H<sub>3</sub>dtg) を用いて新規 Pt<sup>II</sup> 単核錯体 [Pt(Hdtg)(bpy)] (**1**) を合成した。さらに、錯体 **1** と Ag<sup>I</sup> との反応性についても調査した。その結果、AgPF<sub>6</sub> を反応させた場合に、2つの錯体 **1** が硫黄原子を介して2つの Ag<sup>I</sup> により連結された4核錯体 [Ag<sub>2</sub>{Pt(bpy)(Hdtg)}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2**) とさらに1つの {Ag(CH<sub>3</sub>CN)}<sup>+</sup> ユニットが Ag⋯Pt および Ag⋯Ag 相互作用により連結した Pt<sup>II</sup><sub>2</sub>Ag<sup>I</sup><sub>3</sub> 五核超分子錯体 (**2'**) の混合金属錯体が生じることが確認された。

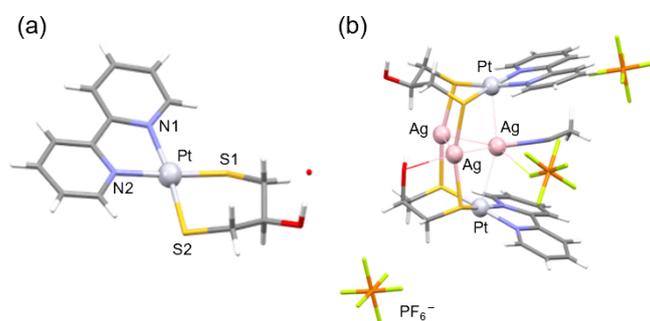


Figure (a) 錯体 **1** の構造. (b) 錯体 **2'** の構造

1) T. Tsuji *et al.* *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5350-5358

## [2.2]パラシクロファンを配位子とした二核及び三核白金サンドイッチ錯体の合成

(東京科学大物質理工<sup>1</sup>・防衛大応化<sup>2</sup>) ○末永 東子<sup>1</sup>・田村 峻介<sup>1</sup>・山本 浩二<sup>2</sup>・重田 翼<sup>1</sup>・村橋 哲郎<sup>1</sup>

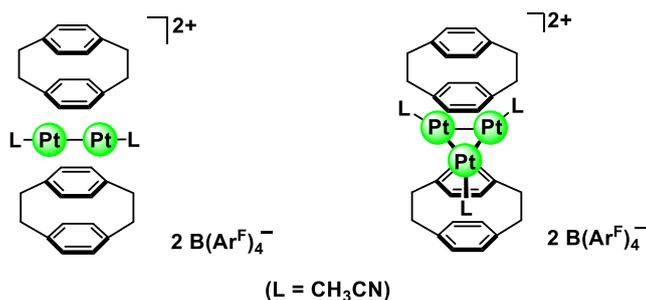
Synthesis of Di- and Trinuclear Platinum Sandwich Complexes Bearing [2.2]Paracyclophane Ligands (<sup>1</sup>*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*, <sup>2</sup>*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*) ○Toko Suenaga,<sup>1</sup> Ryosuke Tamura,<sup>1</sup> Koji Tamamoto,<sup>2</sup> Tsubasa Omoda,<sup>1</sup> Tetsuro Murahashi<sup>1</sup>

Multinuclear sandwich complexes have attracted much attention, because their properties are different from mononuclear sandwich complexes. However, there remains difficulty to attain multinuclear sandwich complexes, which have arene ligands as bridging ligands. Our group previously reported that [2.2]paracyclophane (PCP) is a suitable bridging ligand for Pd multinuclear sandwich complexes.<sup>1,2</sup> Here, we synthesized di-, and trinuclear Pt sandwich complexes bearing PCP ligands.

**Keywords :** Platinum; Multinuclear Sandwich Complexes; [2.2]paracyclophane

複核サンドイッチ錯体は、単核サンドイッチ錯体とは異なる性質を示すことが期待されるため、興味もたれている。しかし、中性アレーンを面架橋配位子とした複核サンドイッチ錯体の開発は、あまり進んでいない。所属研究室は、6員環アレーンである[2.2]パラシクロファン (PCP) が Pd 複核サンドイッチ錯体に対する、優れた面架橋配位子となることを見出している<sup>1,2)</sup>。

今回、我々は、PCP を面架橋配位子とし、白金二核及び三核サンドイッチ錯体を合成できることを明らかにした。



- 1) Murahashi, T. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5440.
- 2) Murahashi, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 15030.

## C4 位を置換した *N*-ヘテロ環状カルベン-金錯体の合成と触媒反応への応用

(産総研<sup>1</sup>・茨大院理工<sup>2</sup>・エヌ・イーケムキャット(株)<sup>3</sup>) ○稲葉 脩<sup>1,2</sup>・深谷 訓久<sup>1</sup>・崔 準哲<sup>1</sup>・水崎 智照<sup>3</sup>・高木 由紀夫<sup>3</sup>・松本 和弘<sup>1,2</sup>

Synthesis and Application of *N*-Heterocyclic Carbene-Gold Complexes with Substituent at C4 Position (<sup>1</sup>AIST, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, <sup>3</sup>N.E. CHEMCAT) ○Shu Inaba,<sup>1,2</sup> Norihisa Fukaya,<sup>1</sup> Jun-Chul Choi,<sup>1</sup> Tomoteru Mizusaki,<sup>3</sup> Yukio Takagi,<sup>3</sup> Kazuhiro Matsumoto<sup>1,2</sup>

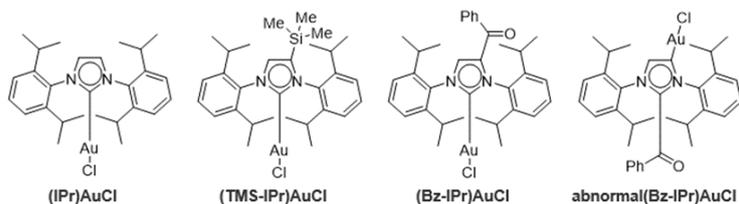
*N*-Heterocyclic carbene (NHC) is widely used as a ligand for metal complexes because of its strong electron-donating property and controllable steric effect by *N*-substituents located near the metal center. Bertrand et al. reported the introduction of various substituents on the C4 backbone of IPr (1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene), one of the representative NHCs<sup>1)</sup>.

In this study, we synthesized novel gold complexes, (TMS-IPr)AuCl and (Bz-IPr)AuCl, in which an electron-donating trimethylsilyl group and an electron-withdrawing benzoyl group are introduced at the C4 position of IPr, respectively. We also isolated an abnormal type gold complex with a benzoyl group introduced at the C2 position and gold coordinated at the C4 position. In addition, the crystal structures of (TMS-IPr)AuCl, (Bz-IPr)AuCl, and the abnormal type (Bz-IPr)AuCl were unambiguously determined by X-ray crystallographic analysis.

**Keywords :** Metal complex Catalyst; Organic Synthesis; *N*-Heterocyclic Carbene; Gold

*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) は、一般に強い電子供与性を示し、金属中心近傍に配置される N 原子上の置換基による立体効果の制御が可能なることから、金属錯体触媒の配位子として幅広く利用されている。一方、Bertrand らは、代表的な NHC の 1 つである IPr (1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) の C4 位のバックボーン炭素上に各種置換基を導入する手法を報告している<sup>1)</sup>。

今回我々は、IPr の C4 位に電子供与性置換基のトリメチルシリル基、電子求引性置換基のベンゾイル基をそれぞれ導入した新規金錯体、(TMS-IPr)AuCl 及び (Bz-IPr)AuCl の合成を行った。また、ベンゾイル基の導入に関しては、C2 位にベンゾイル基が導入され、C4 位に金が配位したアブノーマル型の金錯体の単離にも成功している。加えて、(TMS-IPr)AuCl、(Bz-IPr)AuCl、アブノーマル型(Bz-IPr)AuCl のそれぞれについて、単結晶 X 線構造解析によりその結晶構造を明らかにしたので、詳細について報告する。



1) G. Bertrand et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264–7265.