

窒素上にホスフィンオキシドを有する *N*-ヘテロ環状カルベン (PoxIm) を用いたニッケルカルボニル錯体の合成と反応性

(阪大院工) ○山内泰宏・川北崇裕・星本陽一・生越専介

Synthesis and Reactivity of Nickel(0) Carbonyl Complexes with *N*-Phosphine Oxide-Substituted Imidazolylienes (PoxIm)s (Graduate School of Engineering, Osaka University)
○Yasuhiro Yamauchi, Takahiro Kawakita, Yoichi Hoshimoto, Sensuke Ogoshi

A variety of Ni(0) carbonyl complexes bearing *N*-heterocyclic carbenes (NHCs), namely Ni(NHC)(CO)_{*n*} (*n* = 2 or 3), have been synthesized for the comparison of the steric and electronic properties of NHCs, whereas there have been few reports on NHCs that can afford both bis-/tri-carbonyl complexes and achieve their interconversion. Herein, we report the selective synthesis of both Ni(*κ*-C,*O*-PoxIm)(CO)₂ and Ni(*κ*-C-PoxIm)(CO)₃ complexes and their quantitative interconversion (PoxIm = *N*-phosphine oxide-substituted imidazolyliene).
Keywords : *N*-Heterocyclic carbene; Nickel carbonyl complex; Chemisorption; Ionic liquid

ニッケルカルボニル錯体 Ni(NHC)(CO)_{*n*} (NHC: *N*-heterocyclic carbene) は NHC 配位子の電子的および立体的特徴を評価する際のモデル化合物として、*n* = 2 または *n* = 3 の例が合成されてきた¹⁾。一方、Ni(NHC)(CO)_{*n*} として、*n* = 2 および *n* = 3 の両方を与え、さらにそれらの間における相互変換を達成した NHC は知られていない。当研究室は *N*-phosphine oxide-substituted imidazolyliene (PoxIm) を合成し、金属との間で *κ*-C 形式での単座配位、および *κ*-C,*O* 形式での二座配位による錯形成が可能であることを明らかにしてきた^{2,3)}。本研究は、ホスフィノイル基の *hemi-labile* な性質を利用した Ni(PoxIm)(CO)_{*n*} (*n* = 2 or 3) 錯体の選択的合成と、ビスおよびトリカルボニル錯体間の相互変換を利用した CO の可逆的な吸脱着反応を達成した (Figure 1)⁴⁾。

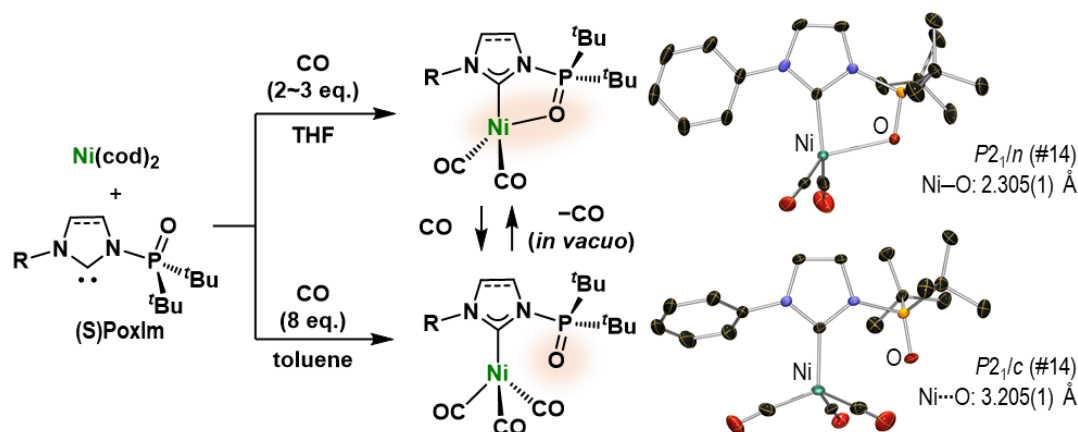


Figure 1. Synthesis and molecular structures of Ni(PoxIm)(CO)_{*n*} (*n* = 2, 3)

- 1) H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841.
- 2) T. Kinoshita, Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11666.
- 3) T. Asada, Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9772.
- 4) An example on reversible chemisorption of CO with Fe(II) complexes; D. B. Garagorri, M. Puchberger, K. Mereiter, K. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9142.