

N,N-ビス(2-ピリジルメチル)メチルアミノオスミウム(III)錯体の合成およびハロゲン化物イオンとの反応

(阪大院工) ○大村直輝・杉本秀樹・伊東 忍

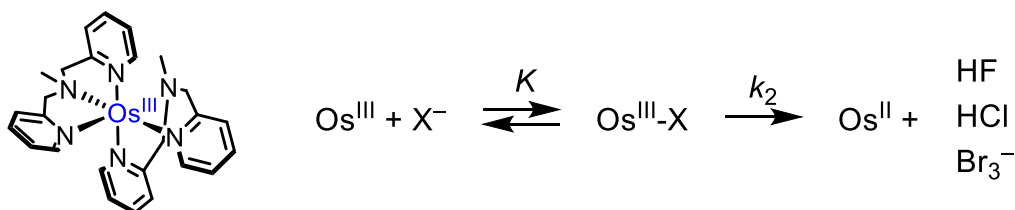
Synthesis of *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)methylamine Osmium(III) Complex and Its Reactivity toward Halide Ions

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Naoki Omura, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

Direct functionalization of C–H bonds is a powerful method in synthetic organic chemistry and industrial organic chemistry. In recent years, metal-halide complexes have been attracting much attention in the C–H bond activation and halogenation reactions.¹⁾ In this study, we synthesized an osmium(III) complex ($[\text{Os}(\text{BPMA})_2](\text{PF}_6)_3$) (BPMA = *N,N*-bis(2-pyridylmethyl)methylamine), and investigated its reaction with halide ions. The Os(III) complex was reduced to an Os(II) complex by the reaction with bromide (Br^-), chloride (Cl^-), and fluoride (F^-) ions together with formation of Br_3^- , Cl_2 , HF respectively. The reaction with F^- was investigated by various spectroscopic techniques to reveal that the CH_2 group of the ligand in the generated Os(II) complex was fluorinated. Kinetic analysis suggested that a 7-coordinate Os(III) complex containing a halide ion is formed during the course of the reaction. **[135]**

Keywords : Osmium(III) complex; Halide anion; Redox reaction **[3]**

C–H 結合の直接官能基化は有機合成化学や有機工業化学において非常に有用な方法である。近年、いくつかの金属-ハロゲン化物錯体が C–H 結合を活性化できることが報告され注目されている。¹⁾ 本研究では、ピリジン系三座配位子である BPMA(*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)methylamine)を持つオスミウム(III)錯体 ($[\text{Os}(\text{BPMA})_2](\text{PF}_6)_3$) を合成し、ハロゲン化物イオンとの反応を調べた。Os(III)錯体は、臭化物 (Br^-)、塩化物 (Cl^-)、フッ化物イオン (F^-) との反応によって、Os(II)錯体へと還元された。加えたハロゲン化物イオンはそれぞれ、 Br_3^- 、 Cl_2 および、HF に変化した。 F^- との反応について生成した Os(II) 錯体を各種分光法によって調べると、配位子の CH_2 部位がフッ素化されていることがわかった。それぞれの反応を速度論的に解析した結果、ハロゲン化物イオンが配位した 7 配位錯体が中間体として存在することが示唆された。 **[340]**



1) (a) A. R. McDonald, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1834-1841. (b) S. Zhang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8514-8521