白金(II)錯体を用いたクロム(V)ニトリド錯体上でのカテコラト配位子二酸素化反応の制御

（富山大理[1]・富大院理工[2]）○根岸 航生[1]・津田 知世[1]・大津 英揮[1,2]・柘植 清志[1,2]

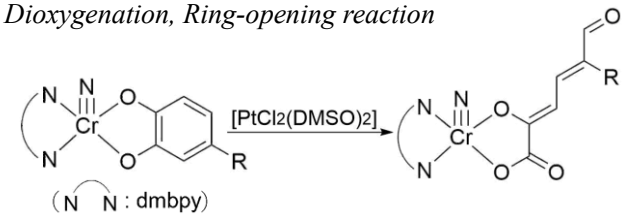
Control of Dioxygenation Reaction of Catecholato Ligands of Chromium(V) Nitrido Complexes by Using a Platinum(II) Complex

([1]*School of Science, University of Toyama*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*) ○Kosei Negishi,[1] Tomoyo Tsuda,[1] Hideki Ohtsu,[1,2] Kiyoshi Tsuge[1,2]

We have reported that the Cr^{V} nitrido complex with catecholato [Cr(N)(dmbpy)(Cat)] was converted to the HMS complex [Cr(N)(dmbpy)(HMS)] (H_2HMS: 2-hydroxymuconic semialdehyde) by ring-opening dioxygenation. Here, we report acceleration of the reaction by addition of a Pt^{II} complex. The addition of the Pt^{II} complex also promoted the similar dioxygenation of halogenocatecholato complexes which were inert in ambient conditions.

Keywords : Chromium, Nitrido, Catechol, Dioxygenation, Ring-opening reaction

【序】我々は、カテコラト配位子(Cat^{2-})を持つクロム(V)ニトリド錯体、[Cr(N)(dmbpy)(Cat)] (**1**) (dmbpy: 4,4'−ジメチル−2,2'−ビピリジン) がアセトニトリル(AN) 溶液中で、二酸素付加開環反応により [Cr(N)-(dmbpy)(HMS)] (**2**) (H_2HMS: 2−ヒドロキシムコン酸セミアルデヒド) に変換されることを報告した (スキーム１)。[1] 今回は、この反応が[$PtCl_2(DMSO)_2$] (**3**)の添加により加速されることを報告する。



スキーム１. Cr ニトリド錯体上での二酸素化開環反応

【結果】**1** の AN 溶液に 1 当量の白金錯体 **3** を加え、室温・空気中で静置すると 358 nm を極大 (λ_{max})とする強い吸収帯 ($\varepsilon_{358\,nm} = 1.9 \times 10^4\ M^{-1}\,cm^{-1}$) が現れた (図１)。HMS 錯体 **2** は、ジエン部分に帰属される特徴的な強い吸収帯(λ_{max}: 355 nm, ε_{355nm}: $3.0 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$) を示すことから、この吸収帯は HMS 錯体の生成を示している。このため、**3** を添加した場合にも二酸素付加開環反応が進行することがわかった。また、図１に示した吸光度の変化は１次反応速度式で表され、その反応速度定数は $6.8 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ となった。**3** を添加しない反応の速度定数は $5.6 \times 10^{-7}\ s^{-1}$ であり、**3** の添加により反応速度が約 1200 倍に加速されることがわかった。

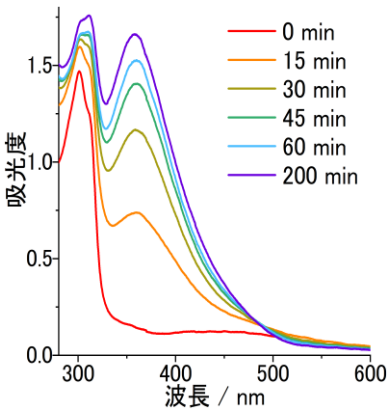


図 1. **1** に **3** を添加した際の吸収スペクトル変化

Cat 配位子に代えて 4−ハロゲノカテコラト配位子($XCat^{2-}$)を持つ錯体、[Cr(N)(dmbpy)-(XCat)] (X: Cl, Br)は AN 溶液中、室温・空気中で酸化を受けなかった。一方で、これら錯体の AN 溶液に 1 当量の **3** を添加すると、Cat 錯体同様のスペクトル変化が見られ、どちらの錯体でも 375 nm 付近を極大とし、吸光係数が $1.6 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$ の強い吸収帯が観測された。このことから、**3** の添加により、反応性の低い XCat 錯体でも二酸素付加開環反応が進行することが明らかとなった。

[1]津田、堀田、大津、柘植、錯体化学会第 71 回討論会 2Ab-04 (2021 年).

© The Chemical Society of Japan