

フェニレンジアミド骨格を有するピンサー型配位子を用いた主族元素錯体の合成と性質

(阪大院工) ○藤原 義樹・杉本 秀樹・伊東 忍

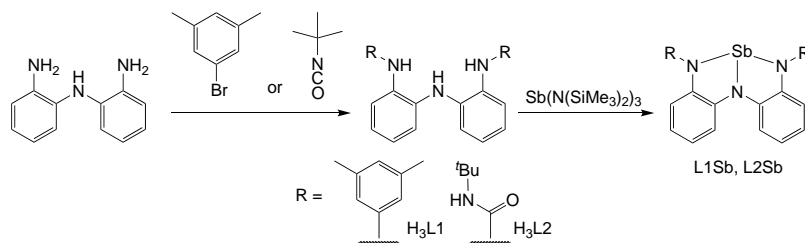
Synthesis and Characterization of Main Group Element Complexes with Phenylenediamide Based Pincer Type Ligand (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Yoshiki Fujiwara, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

Recently, much attention has been focused on the redox reactivities of main group metal complexes supported by redox active ligands. We have already reported that reaction of a tin(II) complex with a phenylenediamido ligand with an organic azide leads to formation of a nitrene bound three-coordinate tin(II) complex with a diiminobenzosemiquinono ligand which exhibits C–H activation reactivity. In this study, pincer type tridentate ligands comprising a phenylenediamido framework (L1 and L2) were synthesized and their antimony(III) complexes were synthesized and characterized. The ligands (H_3L1 and H_3L2) were synthesized by the reactions of bis(2-aminophenyl)amine with 5-bromo-*m*-xylen or *tert*-butyl isocyanate. The antimony(III) complexes ($L1Sb$ and $L2Sb$) were prepared by treating $Sb(N(SiMe_3)_2)_3$ with the ligands. The complexes were identified by UV-vis and 1H NMR spectra. The complexes showed strong absorption bands in a near-infrared region upon air oxidation, indicating that the phenylenediamido moiety underwent one-electron oxidation to form the diiminobenzosemiquinone antimony(III) complexes. The electrochemical properties of the complexes as well as their reactivity toward organic azides are also reported.

Keywords : *Phenylenediamide; Pincer ligand; Main group element; Antimony(III) complex*

近年、酸化還元活性配位子を有する典型金属錯体の酸化還元反応性が注目を集めている。我々は、フェニレンジアミド配位子を有するスズ(II)錯体と有機アジドとの反応から、ジイミノベンゾセミキノン構造を持つ三配位ナイトレン-スズ(II)錯体が生成し、これが C–H 活性化をおこなうことを報告した。¹⁾ 本研究では、フェニレンジアミド骨格を有するピンサー型三座配位子 (H_3L1 および H_3L2) を合成し、そのアンチモン(III)錯体を合成し同定した。配位子 H_3L1 と H_3L2 は bis(2-aminophenyl)amine と 5-bromo-*m*-xylen または *tert*-butyl isocyanate から合成した。 $Sb(N(SiMe_3)_2)_3$ とそれぞれの配位子との反応により、対応するアンチモン(III)錯体 ($L1Sb$ および $L2Sb$) を合成した。錯体は紫外可視と 1H NMR 分光法により同定した。これらの錯体は空気酸化により、近赤外領域に強い吸収帯を示す錯体へと変化した。これはアンチモン錯体のフェニレンジアミド部位が 1 電子酸化されジイミノセミキノン体に変化したことを示している。錯体の電気化学的性質や一電子酸化体の性質および有機アジドとの反応性も報告する。



Synthetic procedure for antimony complexes

1) H. Sugimoto *et al. Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18063.