

ジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体と有機アジドとの反応：コバルトイミド錯体による分子内 C-H 結合活性化

(阪大院理) ○小林 翠穂・畑中 翼・船橋 靖博

Reactions of Low-Valent Cobalt Diamide Complexes with Organic Azides : Intramolecular C-H Bond Activation by Imide Complexes (*Graduate School of Science, Osaka University*)

○Suiho Kobayashi, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To examine reactivity of Co imides, we performed reactions of Co(I) complexes **1** and **2** having terphenyl diamide ligands with organic azides. Reactions of **1** and **2** with 1-azidoadamantane were found to provide different products depending on substituents in the ligands. From the reaction of **1** having Mes groups in the ligand, we obtained a complex **3** where C-H bonds of the central benzene ring in the terphenyl and a methyl group in the Mes group were cleaved. On the other hand, reaction of **2** having Dipp groups resulted in not only similar C-H cleavage reactions but C-C/C-N bond formation, providing a complex **4**.

Keywords : C-H Bond Activation; Coordinatively Unsaturated Complexes; Electron-Donating Ligands; Low-Valent Cobalt; Imide Complexes

後周期の第一遷移系列元素と窒素や酸素などの元素との間に多重結合を有する化学種は、C-H 結合活性化などの高い反応性が期待できるため興味を持たれている。我々はこれまでにターフェニルジアミド配位子を導入した低配位数の Co(I)錯体 **1**、**2** の合成を報告しているが、これらの錯体に有機アジドを反応させることで高反応性の Co イミド錯体が生成すると予想されたため、検討を行った。

窒素原子上の置換基の異なる 2 つの Co(I)錯体 **1**、**2** に対して 1-アジドアダマンタンを作用させたところ、配位子内の C-H 結合が切断された錯体がそれぞれ得られた (Scheme 1)。具体的には、置換基がメシチル (Mes) 基の場合には、Mes 基のメチル基およびターフェニル中央のベンゼン環の C-H 結合が切断され、2 つの Co-C 単結合を形成した錯体 **3** が得られた。一方で、2,6-ジイソプロピルフェニル(Dipp)基の場合には、同様の位置の C-H 結合が切断されただけでなく、さらに C-C および C-N 結合を形成した錯体 **4** が得られた。これらの反応の初期段階では、Co イミド種が生成し、イミド窒素による水素引き抜き反応が起きていると推測している。

Scheme 1.

