プロティックなピンサー型イソインドリン-ビス (ピラゾール) 配位子をもつ 11 族金属錯体の合成

(東工大物質理工) ○杉山 傑・榧木 啓人・桑田 繁樹

Synthesis of Group 11 Metal Complexes Bearing Protic Pincer-Type Isoindoline-Bis(Pyrazole) Ligand (*Tokyo Institute of Technology*) \bigcirc Takeru Sugiyama, Yoshihito Kayaki, Shigeki Kuwata

We have developed a variety of bifunctional catalysts in which the central metal and proton-responsive nitrogen ligands cooperate to promote redox transformations. As a new candidate for multiproton-responsive system, we synthesized Cu(II) complexes with an isoindoline-based N, N, N-pincer ligand (LH₃) containing two protic pyrazole arms. Herein, successive deprotonation of the LH₃ ligands was investigated, and the structures the resulting complexes were determined.

Keywords: Copper complex; Pincer ligand; Gold complex; Deprotonation; Pyrazole

金属 β 位でプロトン授受可能なピラゾール環を 2 つ含むピンサー型錯体は、その比較的高い酸性度を利用した酸化還元系に適用可能である $^{1)}$ 。最近、イソインドリン環の両翼にプロティックピラゾールが配位した多プロトン応答性ビス(ピラゾール)配位子 $\mathbf{LH_3}^{2)}$ に着目し、 $\mathbf{Cu}(\mathbf{II})$ 塩に対する錯形成を検討している。例えば、 $\mathbf{CuCl_2}$ および $\mathbf{Cu}(\mathbf{OTf)_2}$ との反応では、対応するイソインドリン-ビス(ピラゾール)錯体が得られる $^{3)}$ 。今回、 $\mathbf{Cu}(\mathbf{II})$ 錯体上の $\mathbf{LH_3}$ 配位子のプロトン応答挙動ならびに、 \mathbf{NH} 部位の段階的な脱プロトン化により得られる錯体の構造について報告する。

配位子 LH_3 は 1 当量の $Cu(OAc)_2$ と反応し、イソインドリン上の NH 部位が自発的に脱プロトン化した、イソインドリド-ビス(ピラゾール)銅(II)錯体 1 を収率 30%で与えた。錯体 1 に対して、塩基として CH_3OK を加え室温で 2 時間攪拌すると、茶色の常磁性錯体 2 が得られた。X 線結晶構造解析の結果、片側のピラゾールが脱プロトン化したピラゾラト架橋構造をもつ二核錯体であることがわかった。また、錯体 2 と CH_3OTf を反応させると、イミノイソインドリン部位が N-メチル化された錯体が得られた。

- 1) S. Kuwata, Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. 2020, 76, 21.
- 2) T. Toda, S. Kuwata, Z. Anorg. Allg. Chem. 2021, 647, 1471.
- 3) 杉山、榧木、桑田、第11回 CSJ 化学フェスタ、P1-089(2021).