

ホスフィン-ホスフィニン-ホスフィンピンサーイリジウム錯体の合成と反応性

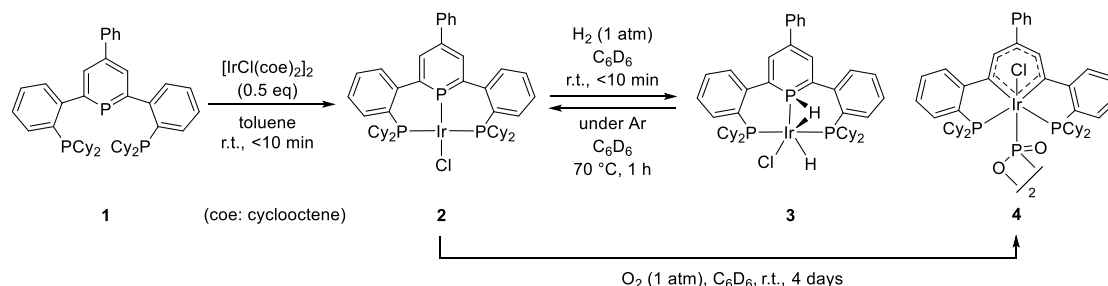
(東大院工) ○正田 浩一朗・楠本 周平・野崎 京子

Synthesis and Reactivity of Phosphine-Phosphinine-Phosphine Pincer Iridium Complex
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Koichiro Masada, Shuhei Kusumoto, Kyoko Nozaki

Phosphinine (=phosphaebene) is known to show π accepting ability in organometallic chemistry¹⁾. However, studies on the reactivity of its complexes are limited. In this work, we designed and synthesized “phosphine-phosphinine-phosphine” pincer ligand **1** expecting stable coordination of phosphinine ligand. Pincer ligand **1** was treated with $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ to form iridium(I) chloride complex **2**. Complex **2** was stable for a week under reflux in benzene. Complex **2** readily reacted with H_2 at room temperature to afford the corresponding dihydridechloride complex **3**. NMR spectroscopic analysis with ^1H - ^{31}P HMBC suggested that in complex **3**, one hydride on iridium interacts with the phosphorous atom of the phosphinine. Oxidative addition of H_2 was reversible since complex **2** was regenerated when complex **3** was heated under Ar. In addition, reaction of complex **2** with O_2 resulted in the formation of iridabenzene **4** with cleavage of two C-P bonds.

Keywords : Phosphinine; Pincer Complex; Heterobenzene; Iridium Complex

ホスフィニン(=ホスファベンゼン)は遷移金属錯体において高い π 受容性を示すことが知られている¹⁾。しかし、その錯体の反応性についての研究は限られている。本研究ではホスフィニン配位子のより強い配位を期待し“ホスフィン-ホスフィニン-ホスフィン”ピンサー配位子 **1** を設計、合成した。ピンサー配位子 **1** と $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ の反応により、イリジウム(I)クロリド錯体 **2** を得た。錯体 **2** はベンゼン中還流下で1週間安定であった。錯体 **2** は H_2 と室温ですみやかに反応し、ジヒドリドクロリド錯体 **3** を与えた。錯体 **3** においてイリジウム上のヒドリドはホスフィニンのリン原子と相互作用していることが ^1H - ^{31}P HMBC NMR より示唆された。 H_2 の酸化的付加は可逆であり、錯体 **3** をアルゴン下加温することで錯体 **2** が再生した。加えて O_2 との反応では2本の C-P 結合の切断を伴いイリダベンゼン錯体 **4** が生成した。



1) Müller, C.; Broeckx, L. E. E.; De Krom, I.; Weemers, J. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (2), 187–202.