

プロティックアミン配位子を含む新規な PCN ピンサー型イリジウム錯体の合成とその性質

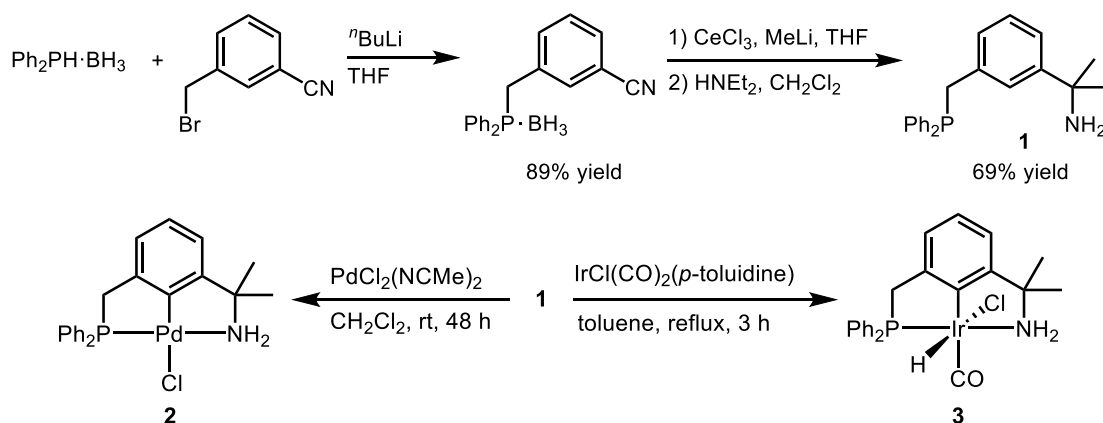
(東工大物質理工) ○柴原 開人・平島 遼・桑田 繁樹・榎木 啓人

Synthesis and Properties of a New PCN Pincer-type Ir Complex Containing Protic Amino Group (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Kaito Shibahara, Ryo Hirashima, Shigeki Kuwata, Yoshihito Kayaki

We have reported that half-sandwich Ir complexes with a C-N chelating protic amine ligand serve as highly active catalysts for hydrogenation and transfer hydrogenation of polarized bonds. In this paper, we synthesized a new PCN pincer-type ligand precursor **1** containing a proton-responsive C-N chelating structure. Subsequently, **1** was successfully transformed into the PCN-pincer type iridium(III) and palladium(II) complexes. We will also disclose catalytic properties of the iridium complex.

Keywords : Iridium, Hydrogenation, Pincer-type complex, Bifunctional catalyst, Carbon dioxide

われわれは、金属α位にプロティックアミン部位をもつハーフサンドイッチ型 C-N キレート Ir(III)錯体が、水素化¹⁾および水素移動還元触媒²⁾として高い活性を示すことを報告している。今回、プロトン応答性 C-N キレート構造を含む PCN ピンサー配位子を設計し、その錯形成を試みた。はじめに、ジフェニルホスフィンのボラン付加体をリチオ化し、3-(ブロモメチル)-ベンゾニトリルとカップリングした後、メチルセリウム種による連続的メチル化、アミンによるボランの脱離を経て、配位子前駆体 **1** を合成した。**1** は CH₂Cl₂ 中、1 当量のジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II) と反応し、C-H 結合切断を伴い、対応する平面四配位の錯体 **2** が得られた。一方、置換活性なイリジウム(I)錯体との反応では、C-H 結合の酸化的付加反応により、六配位 Ir(III)錯体 **3** が生成した。発表では、イリジウム錯体の触媒機能についても報告する。



1) Y. Sato, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2016**, 35, 9, 1257.

2) S. Arita, T. Koike, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, 27, 2795.