

アダマンタン中心を有するイリジウムピンサー錯体の合成とアルカンの脱水素移動触媒としての応用

(名大院工) ○依田 崇義・中野 遼・山下 誠

Synthesis of pincer-iridium complexes bearing an adamantan-2-ylidene core, and its application as a catalyst for transfer dehydrogenation of alkane (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Takayoshi Yoda, Ryo Nakano, Makoto Yamashita

Pincer complexes bearing a highly electrophilic carbene such as di(alkyl)- or di(aryl)carbene have attracted broad attention. During the last decade, Piers and Wendt developed complexes without β -hydrogen and complexes with structural confinement respectively, and clarified the ligand cooperative behavior of the electrophilic carbene core.¹⁾ Nonetheless, their application as catalysts has been underdeveloped due to the β -hydrogen elimination and the structural flexibility allowing isomerization to *facial* conformer.

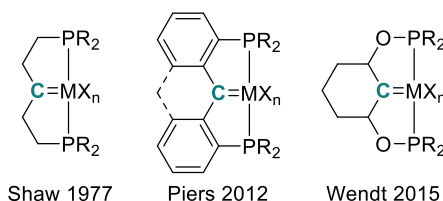
Here we report the synthesis of pincer-iridium complexes bearing an adamantan-2-ylidene core. The absence of β -hydrogen in adamantan-2-ylidene and the intrinsic rigidity of the backbone led to its high thermal stability, enabling its application as a catalyst for the transfer dehydrogenation of alkanes.

Keywords : Adamantan-2-ylidene; Iridium catalyst; Transfer dehydrogenation; Pincer ligand

ジアルキル・ジアリールカルベンのような π 供与性ヘテロ置換基を持たない求電子的カルベンを有するピンサー錯体は注目を集めている。近年、Piers により β -水素を持たないカルベン錯体が、Wendt により配座固定のため β -水素脱離が進行しにくい錯体がそれぞれ報告され、求電子性カルベンの配位子協働作用が明らかにされてきた¹⁾。しかし、 β -水素脱離による異性化や *facial* 型への構造変化により、これらの錯体の触媒反応への応用例は依然アルコール脱水素化などに限られる。我々は β -水素が存在せず剛直な骨格を有する点に着目し、adamantan-2-ylidene 中心を有する(PCP)Ir 錯体を設計した。この錯体は高い熱安定性を有し、アルカンの移動脱水素化反応に活性を示すことを明らかにしたので報告する。

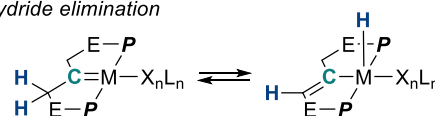
1) (a) Polukeev, A. V.; Wendt, O. F. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 867, 33. (b) Burford, R. J.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2012**, 31, 8, 2949

a. Representative PC_{carbene}P complexes

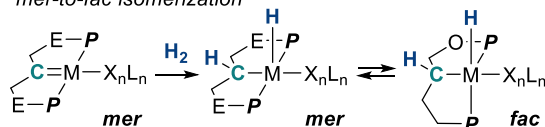


b. Typical decomposition pathway of PC_{carbene}P complexes

β -hydride elimination



mer-to-*fac* isomerization



c. This work: adamantan-2-ylidene based PCP complexes

