

論文の要旨

題目 Development of Iridium Metallacycles with Arylated Dipyrido-annulated Carbenes

(アリール基で修飾されたジピリド縮環型カルベンによるイリジウム環状化合物の創生)

氏名 中西 一貴

本論文で扱うカルベンとは 2 価の中性炭素化学種であり、その反応性の高さゆえ合成化学分野における中間体として考えられてきた。1990 年代から、カルベンの反応性の由来の一つである空の p 軌道を隣接窒素原子で抑えた N-複素環状カルベン(NHC)の単離・構造解析に成功し、実験化学者が容易に扱える化学種として広まった。21 世紀に入り、その構造多様性、電子状態と立体かさの調整の容易さゆえにカルベンやその金属錯体は幅広い応用展開がなされており、基礎化学を発展させるキーツールから現代工業を支える一員として 21 世紀の化学を大きく発展させた化学種である。近年では、カルベン炭素の隣接部位に様々な置換基を導入することで、空の p 軌道由来の π 受容能の向上や、 σ 供与能を向上させるようにデザインした一重項カルベンの応用展開が盛んに行われている。

これに対して、 π 電子が豊富なカルベンについては応用例が少なく、その潜在能力を発揮できていない。本論文では、 π 電子が豊富なカルベンとして、カルベン骨格に芳香環を拡張したジピリド縮環型カルベン(dpa-NHC)に着目した。dpa-NHC は合成例が少なく、特に隣接部位の官能基化には特異な手法を用いているために、当グループを含めてわずか 4 グループ(内、官能基化した dpa-NHC について報告)からのみ報告されている。dpa-NHC 錯体は主に、触媒や発光錯体として研究されているものの、 π 電子が豊富である潜在能力を活かした機能の発現については未知であり研究の対象とした。第一章では、上記序論を記述するとともに、後半では、特異的な手法である dpa-NHC の官能基化にも触れ、これまでの報告より効率よく合成した手法についても述べてある。

第二章では、アリール基を有した dpa-NHC ピンサー型配位子としてイリジウムに錯形成と環化させる手法の確立について述べてある。ピンサー型配位子はキレート効果によって非常に安定であり触媒や発光材料など、耐久性が求められる分野において用いられている。また、X 型配位子や L 型配位子を組み合わせることでピンサー型配位子の結合様式を自由にデザインすることができ、それによって錯体の性質や反応性が大きく変わる。ゆえにピンサー型配位子を多様化させることは合成化学分野において重要な仕事である。しかし、ピンサー型配位子の形式において X 型配位部位を 2 つ有したものは、錯形成手法が限定的であるためにそのデザインは少ないのが現状である。本研究では、dpa-NHC を骨格にした新規ピンサー型配位子の形成手法の確立を目指した。中心金属には、C-H 結合を活性化しやすいイリジウムを選択した。芳香族化合物と遷移金属からなるメタラサイクル化学種を形成する手法は以下の三通りである。①配位子と金属の原料を加熱して熱力学的に安定なピンサー型錯体を生成させる。②段階的に錯形成と環化を進める。③配位子前駆体と金属の原料を加熱して熱力学的に安定なピンサー型錯体を生成させる。①では、配位子が熱分解を起こしてしまったために、不適切な手法であることを明らかにした。様々なイリジウム原料も同時に検討しており、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (cod:1,5-cyclooctadiene)が最適であった。②では、銀によるトランスメタル化により、錯形成には成功したものの、環化反応が効率よく進行しなかった。cod 配位子上の C-H 結合も協奏的に活性化されている可能性を考え、他の共配位子を検討したが目的のピンサー配位子を得ることはできなかった。一方で、③の手法では、dpa-NHC 前駆体と $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ を炭酸セシウム存在下、ワンポッドによるピンサー配位子の形成を検討した。反応は高収率で進行し、2 つの dpa-NHC ピンサー配位子を有したアニオ

ン性 III 価イリジウム錯体の合成および構造同定に成功した。バイトアングル($\angle C_{Ar}-Ir-C_{Ar}$)は $175.73(5)^\circ$ を示し理想値(180°)に近い値であった。酸化数および、電荷については別途確認した。dpa-NHC を骨格にしたピンサー型配位子の数をコントロールするために、dpa-NHC 前駆体の当量を変更し段階的な導入を検討したが、生成物は常に 2 つの dpa-NHC ピンサー配位子を有していることが判明した。DFT 計算による反応機構調査では、1 つ目の dpa-NHC が配位子したあと塩基による Ir-C_{Ar} 結合の形成が起こり、この過程が律速段階であることが判明した。その後 2 つ目の dpa-NHC の配位が促進され、実験結果と一致した。新規に合成したアニオン性イリジウム錯体のサイクリックボルタンメトリー(CV)において、4 電子酸化が段階的に起こることが判明した。この結果より、イリジウムだけでなく、配位子も酸化反応に関わっていることが推測できた。

第 3 章では、第 2 章で合成したアニオン性イリジウム錯体の酸化挙動の解明について述べた。選択したイリジウムは全元素の中で最も幅広い酸化数を取ることができる元素である。それにより、同じ元素でも、異なった反応性や性質を発現することが期待できる。しかし、現在使われているイリジウムは I 価もしくは III 価であり、それよりも高い酸化数(IV 価や V 価)を有するイリジウム錯体はその高い酸化力から水の酸化反応の触媒に用いられるなど、低酸化数とは異なる反応性を示すことが知られているが、高い反応性ゆえに研究は限定されていた。本研究では、電子豊富な dpa-NHC を用いることで、電子不足である IV 価や V 価のイリジウム錯体を安定化させ、物性などを調べることで、低酸化数と高酸化数との違いの知見を深めた。

新規に合成したアニオン性イリジウム錯体の CV は、2 段階目の酸化が不可逆過程を示したため、アセトニトリル中で銀カチオンによる 2 電子酸化を検討した。構造解析の結果、隣接したアリアル基同士でカップリングした新規 4 座配位子の形成を確認した。1 電子目の酸化で IV 価のイリジウム中間体を低温 ESR で観測し、2 電子目の酸化の際にアセトニトリルが配位して、7 配位の V 価イリジウムカチオン錯体を中間体として経過していることを低温 NMR で確認した。また、DFT 計算によっても実験的に観測できた中間体を経過して反応が進むことが示唆された。酸化した結果がアリアル基同士で結合する現象は、金属中心で酸化が起こったことを暗示した結果である。生成物はアセトニトリルを配位子として有しており、配位子交換反応によってさまざまな配位子へ変換することもでき、配位子によって CV の酸化還元ポテンシャルが変化することを明らかにした。

続いて、上記のアセトニトリルが配位した錯体に、再度 AgSbF₆により 2 電子酸化することによって、組成式的に V 価の酸化数を有するイリジウムトリカチオン錯体の合成検討を行った。過剰量の酸化剤を加えることで、トリカチオン錯体が得られ、構造解析にも成功した。NMR, ESR, UV-Vis-NIR, XANES, SQUID など様々な分光学的手法を用いて物性調査を行った結果、得られたトリカチオン化学種は III 価のイリジウム錯体であり、酸化は配位子上で進んでいることが判明した。さらに、酸化は 2 つの dpa-NHC がそれぞれ独立して電子を失っており、三重項が基底状態(一重項とのエネルギー差は 0.12 ± 0.02 kcal/mol)のジラジカル種であることも判明した。また、イリジウム錯体としては珍しい性質である近赤外領域に吸収を有しており、配位子の電子状態を変えることで従来のイリジウム錯体とは異なる性質を発現した。この特異的な錯体はヒドリド(H⁻)をプロトン(H⁺)へ酸化する可能性を秘めており、酸化触媒としての応用できる。

第四章は本博士論文の総括である。アリアル基を有したジピリド縮環型カルベンをイリジウムヘピンサー型配位子として錯形成させる手法を確立した。得られた新規ビスピンサー型イリジウムアニオン錯体は特異的な酸化挙動を示しており、各酸化段階について生成物を同定することでこの錯体のユニーク性の発現に至った。特に最終酸化物は III 価のイリジウム錯体でありながらジラジカルを有しており、その物性は従来のイリジウムでは見られないものとなった。