

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	中 西 一 貴
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 ・ ②項該当		
論 文 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)			
論文審査担当者			
主 査	助教	SHANG RONG	
審 査 委 員	教授	水田 勉	
審 査 委 員	教授	西原 禎文	
審 査 委 員	教授	大下 浄治	
審 査 委 員	名誉教授	山本 陽介	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、2 価の中性炭素化学種であるカルベンとして、従来型の π 受容性ではなく π 供与性をもつものを用いることにより、配位した金属中心の $d\pi$ 軌道エネルギーを上昇させ、新たな反応性や物性を創生することを目的としたものである。</p> <p>第 1 章では、まず従来型の π 受容性 N-複素環状カルベン(NHC)の性質についてまとめた。カルベンは、その構造多様性と、電子状態と立体的環境の調整の容易さゆえにカルベン自身やその金属錯体は幅広い応用展開が行われており、21 世紀の化学を大きく発展させた化学種と認識されている。</p> <p>これに対して、π 供与能をもつカルベンについては応用例が少なく、その潜在能力を明らかにできていない。1 章では、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、dpa-NHC の官能基化する合成手法を述べた。加えて、これまでの報告よりも効率よく合成した手法についても述べてある。</p> <p>第二章は、アリール基を有した dpa-NHC をピンサー型配位子として金属と錯形成および環化させる手法について述べてある。ピンサー型化によって構造的に非常に安定となり、耐久性が求められる分野においても有用となる。中心金属には、C-H 結合を活性化しやすい Ir を選択し、種々の検討を行った結果、dpa-NHC 前駆体と $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ を炭酸セシウム存在下で反応させピンサー錯体の高収率な生成に成功した。生成物は、2 つの dpa-NHC ピンサー配位子を有したアニオン性 III 価 Ir 錯体であった。DFT 計算を行い、反応機構についての考察も行った。</p> <p>第 3 章では、酸化反応の反応中間体として極めて稀でありかつ重要である V 価の形式酸化数の Ir 錯体の生成と性質解明に取り組んだ。2 章で得られたアニオン性 Ir(III)錯体を 1 電子酸化した IV 価の Ir 中間体を低温 ESR で観測し、さらに 2 電子目の酸化によりアセトニトリルが配位して、7 配位の V 価 Ir カチオン錯体が生成することを低温 NMR で確認した。こ</p>			

の高酸化種は、常温にするとカップリングを起こし、2つの dpa-NHC が連結した新たな Ir(III) 化学種を与えた。この生成物を、さらに 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 Ir トリカチオン錯体を得た。構造解析にも成功した生成物について、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 Ir 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、極低温では三重項が基底状態のジラジカル種であることも判明した。また、Ir 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 Ir 錯体とは異なる性質を発現した。

第四章では、本博士論文を総括してあり、アリール基を有したジピリド縮環型カルベンをピンサー型配位子として Ir へ錯形成させる手法を確立したこと、得られた新規ビスピンサー型 Ir 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こと、さらに最終酸化物は III 価の Ir 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ことをまとめた。

以上の論文内容を審査した結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。