

O-アルキル/N-アルキルヒドロキシピラゾール配位子をもつ Cp*Ir リジウム錯体の合成と性質

(東工大物質理工¹・立命館大生命科学²) ○堀口 源太¹・榎木 啓人¹・桑田 繁樹²
 Synthesis and Properties of Cp*Ir Complexes Coordinated with N-alkyl/O-alkyl-3-hydroxypyrazole. (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Genta Horiguchi,¹ Yoshihito Kayaki,¹ Shigeki Kuwata²

We have synthesized protic pyrazole complexes and studied on their metal–ligand cooperative reactivities. Herein we synthesized a new pyrazole complex having a hydroxyl group on the pyrazole ring, which increases the electric density of the metal–pyrazole unit and enables multipoint hydrogen bond formation.

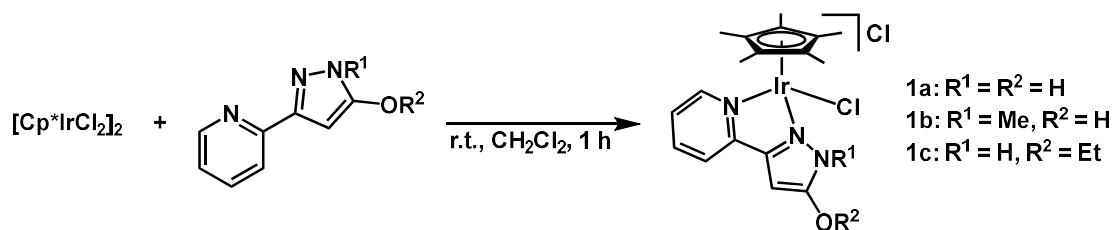
The reaction of a Cp* iridium dichloride complex with 5-(pyridine-2-yl)-3-hydroxypyrazole in an Ir:ligand ratio of 1:1 in CH₂Cl₂ at room temperature gave a half-sandwich hydroxypyrazole complex **1a**. The N-/O-alkylated complexes **1b** and **1c** were synthesized analogously from the corresponding hydroxypyrazole derivatives. Complex **1a** served as a catalyst for the hydrogenation of acetophenone at room temperature, whereas N-/O-alkylation of the protic pyrazole ligand hampered the catalytic formation of 1-phenylethanol.

Keywords : Iridium; Pyrazole; Pyrazolone; Hydrogen bonding; Hydrogenation

われわれは、プロティックなピラゾール錯体の合成とその金属–配位子協働作用について研究をおこなってきた。今回、ピラゾール環の電子密度の向上と多点での水素結合形成を目的として、ヒドロキシ基をもつピラゾール錯体とその類縁体を新たに合成し、アセトフェノンの水素化に対する触媒活性を比較した。

ジクロロイリジウム錯体[Cp*IrCl₂]₂に対して金属あたり 1 当量の 5-(ピリジン-2-イル)-3-ヒドロキシピラゾールを加え、塩化メチレン中、室温で攪拌することでハーフサンドイッチ型ヒドロキシピラゾール錯体 **1a** を合成した (式)。同様に、窒素原子、酸素原子がアルキル化された配位子から対応する錯体 **1b**、**1c** が得られた。

NH、OH 基を併せもつピラゾール錯体 **1a** をアセトフェノンの触媒的水素化反応に適用すると、触媒あたり 1 当量の塩基存在下、触媒濃度 2 mol%、水素圧 3.0 MPa、室温、16 時間の条件で 1-フェニルエタノールが定量的に得られた。一方、窒素または酸素がアルキル化された錯体 **1b**、**1c** は同条件で触媒活性をほとんど示さなかった。



1) S. Kuwata, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2020**, 76, 21; Y. Kashiwame, T. Ikariya, S. Kuwata, *Polyhedron* **2021**, 197, 115036; N. Tashima, S. Ohta, S. Kuwata, *Faraday Discuss.* **2019**, 220, 364.