

ビス（ピラゾリルメチル）アミン配位子を有するイリジウム錯体の合成および構造

（東工大物質理工）○山本 恭平・川崎 健太郎・榎木 啓人・桑田 繁樹

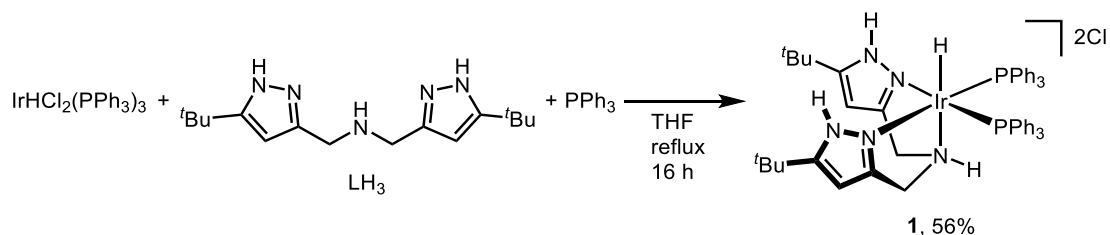
Synthesis and Structure of Ir Complexes with Bis(pyrazolylmethyl)amine Ligand (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Kyohei Yamamoto, Kentaro Kawasaki, Yoshihito Kayaki, Shigeki Kuwata

Proton-responsive functional groups in the second coordination sphere make great influence on the catalytic activity through hydrogen bond formation. Recently, we developed a bis(pyrazolylmethyl) amine ligand (LH₃), which has pyrazole and amine as proton-responsive sites, and reported the synthesis and catalytic activities of the ruthenium complexes *fac*-[RuX(PPh₃)₂(LH₃)]⁺ (X = Cl, H). In this study, we newly synthesized an iridium complex bearing LH₃ ligand. The reaction of a *cis/trans* mixture of a hydrido-dichlorido iridium complex [IrHCl₂(PPh₃)₃] with an equimolar amount of LH₃ in the presence of an excess of triphenylphosphine in boiling THF gave the dicationic hydrido complex **1** in 56% yield. An X-ray analysis revealed *fac*-coordination of the LH₃ ligand. The effect of the phosphine in the complexation and catalytic application of **1** will also be discussed.

Keywords : Iridium; Pyrazole; Hydrogenation; Bifunctional catalyst

金属の配位圏周辺に位置するプロトン応答性官能基は、水素結合形成を介して錯体触媒活性に大きな影響を及ぼす。我々は最近、プロトン応答性部位としてピラゾールとアミンをもつ配位子であるビス（ピラゾリルメチル）アミン(LH₃)を開発し、ルテニウム錯体 *fac*-[RuX(PPh₃)₂(LH₃)]⁺ (X = Cl, H)の合成と触媒機能について報告した¹⁾。今回、LH₃配位子をもつイリジウム錯体を新たに合成し、その構造を決定した。

ヒドリドジクロロイリジウム錯体[IrHCl₂(PPh₃)₃]の *cis* 体と *trans* 体の混合物²⁾に対して、過剰量のトリフェニルホスフィン存在下で LH₃ を一当量加え、THF 中で還流したところ、ジカチオン性のヒドリド錯体 **1** が収率 56%で得られた(式)。錯体 **1** の単結晶 X 線構造解析により、LH₃ が *fac* 型で配位していることを明らかにした。錯体合成におけるホスフィンの添加効果や、錯体 **1** を用いたケトンの触媒的水素化反応についても述べる。



1) 川崎, 齋藤, 榎木, 桑田, 第 101 日本化学会春季年会, A14-4pm-04 (2021).

2) S. E. Landau, K. E. Groh, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2995.