

ヒドロキシピラゾール配位子をもつハーフサンドイッチ型イリジウム錯体の合成と反応性

(東工大物質理工) ○堀口 源太・榎木 啓人・桑田 繁樹

Synthesis and Reactions of a Half-sandwich Iridium Complex Bearing Hydroxypyrazole Ligand (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Genta Horiguchi, Yoshihito Kayaki, Shigeki Kuwata

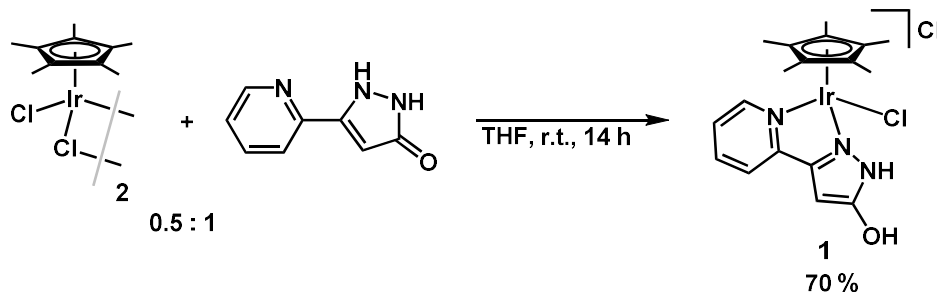
We have investigated synthesis and metal–ligand cooperation of protic pyrazole complexes.¹⁾ Their reactivity depends on the number of pyrazole rings and substituents therein. We report here the synthesis of hydroxypyrazole complexes featuring increased electron density and additional hydrogen bond formation.

The reaction of a Cp* iridium dichloride complex with 5-(pyridine-2-yl)-3-pyrazolone in an Ir:L ratio of 1:1 in THF at room temperature gave the half-sandwich-type hydroxypyrazole complex **1**. In the crystal, the NH and OH protons form hydrogen bonds with the counteranion and co-crystallized solvent. The ¹H NMR spectrum revealed that not only these protons but also the pyrazole-CH proton exchanges with the CD₃OD solvent, which implies pyrazole-CH proton also behaves as a proton-responsive site.

Keywords : Iridium; Pyrazole; Pyrazolone; Hydrogen bonding

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¹⁾。これらの錯体では、ピラゾール環の数やその置換基の性質によって反応性が大きく変化する。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を新たに合成した。

Cp*イリジウムジクロリド錯体に対して金属あたり1当量の5-(ピリジン-2-イル)-3-ピラゾロンを加えてTHF中室温で攪拌したところ、ハーフサンドイッチ型ヒドロキシピラゾール錯体**1**が収率70%で得られた(式)。結晶中ではピラゾールのNHプロトンおよびヒドロキシ基のOHプロトンが、対アニオンや共結晶溶媒と水素結合を形成していた。錯体**1**の重メタノール溶液の¹H NMRスペクトルでは、これらのプロトンだけでなくピラゾールCHプロトンのシグナルも消失し、プロトン応答部位として機能していることがわかった。当日は錯体**1**の反応性についても述べる。



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.