

有機金属アクア錯体を触媒前駆体とする  
水の中での還元反応

牧原 伸征

博士（理学）

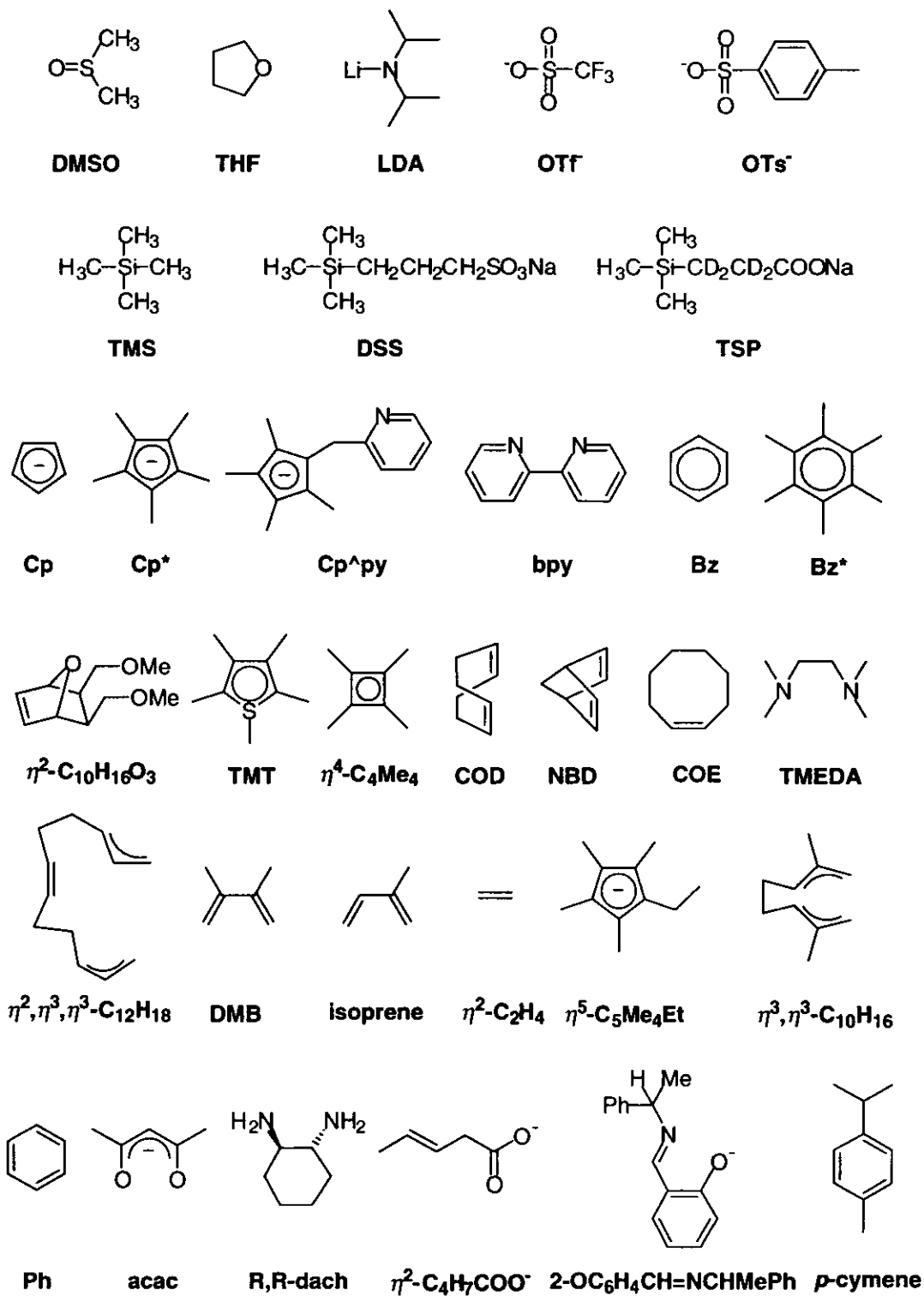
総合研究大学院大学  
数物科学研究科  
構造分子科学専攻

平成13年度  
(2001)

目次	1
本論文で用いる略号	4
第1章 序論	5
1. 1 研究の背景	6
1. 1. 1 水溶性有機金属触媒を用いる水の中での触媒反応	6
1. 1. 2 有機金属アクア錯体	9
1. 2 研究の目的と進め方	17
1. 3 測定装置及び測定法	19
第2章 アクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 (1 \cdot \text{SO}_4)$ の合成と構造	20
2. 1 はじめに	21
2. 2 実験	21
2. 2. 1 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ の合成	22
2. 2. 2 錯体 $1 \cdot \text{SO}_4$ の合成	22
2. 2. 3 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]\text{OH} (4 \cdot \text{OH})$ の合成	23
2. 2. 4 錯体 $1 \cdot \text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ のX線構造解析	23
2. 3 結果と考察	25
2. 3. 1 錯体 $1 \cdot \text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ の構造	25
2. 3. 2 錯体 $1 \cdot \text{SO}_4$ のpHに依存した構造変化	28
2. 4 まとめ	29
第3章 アクア錯体 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \{2 \cdot (\text{BF}_4)_2\}$ の合成と構造	30
3. 1 はじめに	31
3. 2 実験	31
3. 2. 1 $\text{H}(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})$ の合成	32
3. 2. 2 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ の合成	35
3. 2. 3 錯体 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ の合成	36
3. 2. 4 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ のX線構造解析	37
3. 2. 5 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_2(\text{BF}_4)_2 \{5 \cdot (\text{BF}_4)_2\}$ のX線構造解析	37
3. 2. 6 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_3\text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3 \{6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3\}$ のX線構造解析	37

3. 3	結果と考察	41
3. 3. 1	錯体 $[(Cp^*Ir^{III}Cl_2)] \cdot 5 \cdot (BF_4)_2$ 、 $6 \cdot BF_4(H_2O)_3$ の構造	41
3. 3. 2	錯体 $2 \cdot (BF_4)_2$ のpHに依存した構造変化	51
3. 4	まとめ	55
第4章	アクア錯体 $[Cp^*Ir^{III}(bpy)(H_2O)](OTf)_2 \{3 \cdot (OTf)_2\}$ の合成と構造	56
4. 1	はじめに	57
4. 2	実験	57
4. 2. 1	錯体 $3 \cdot (OTf)_2$ の合成	57
4. 2. 2	錯体 $3 \cdot (OTf)_2(H_2O)$ のX線構造解析	58
4. 2. 3	$[Cp^*Ir^{III}(bpy)(OH)]OTf(H_2O)_2 \{7 \cdot OTf(H_2O)_2\}$ のX線構造解析	58
4. 3	結果と考察	61
4. 3. 1	錯体 $3 \cdot (OTf)_2(H_2O)$ 、 $7 \cdot OTf(H_2O)_2$ の構造	61
4. 3. 2	錯体 $3 \cdot (OTf)_2$ のpHに依存した構造変化	67
4. 4	まとめ	68
第5章	錯体 $1 \cdot SO_4$ 、 $2 \cdot (BF_4)_2$ 、 $3 \cdot (OTf)_2$ を触媒前駆体とする水素移動型還元反応	70
5. 1	はじめに	71
5. 2	実験	73
5. 2. 1	反応の条件	73
5. 2. 1. 1	カルボニル化合物の水素移動型還元反応	73
5. 2. 1. 2	カルボニル化合物の還元的アミノ化反応	73
5. 2. 1. 3	ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化反応	73
5. 2. 2	ヒドリド錯体 $[(Cp^*Ir^{III})_2(\mu-H)(\mu-OH)(\mu-HCOO)]PF_6$ ( $8 \cdot PF_6$ )の合成	74
5. 2. 3	錯体 $8 \cdot PF_6$ のX線構造解析	74
5. 3	結果と考察	76
5. 3. 1	触媒前駆体	76
5. 3. 2	触媒活性種	76
5. 3. 2. 1	ヒドリド錯体 $8 \cdot PF_6$ の生成と構造	76
5. 3. 2. 2	ヒドリド錯体 $[Cp^*Ir^{III}(bpy)(H)]^+$ ( $9$ )の生成と構造	84
5. 3. 3	カルボニル化合物の水素移動型還元反応	87

5. 3. 4	カルボニル化合物の還元的アミノ化反応	92
5. 3. 5	ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化反応	96
5. 4	まとめ	101
第6章 錯体 $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$ を触媒前駆体とする		
	水素化反応	103
6. 1	はじめに	104
6. 2	実験	104
6. 2. 1	水素化反応の条件	104
6. 3	結果	104
6. 3. 1	カルボニル化合物の水素化反応	105
6. 3. 2	アルケンの水素化反応	107
6. 3. 3	競争反応、経時変化、及び水素圧依存性	110
6. 3. 4	ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})_3]^+$	113
6. 4	考察	115
6. 5	まとめ	118
第7章 総括		
		119
引用文献		
		123
発表論文リスト		
		130
謝辞		
		131



本論文で用いる略号

## 第1章

### 序論

## 1. 1 研究の背景

### 1. 1. 1 水溶性有機金属触媒を用いる水の中での触媒反応

有機金属錯体を水溶性触媒として用いる水の中での触媒反応は、環境問題、新しい工業プロセスの開発、反応の選択性という観点から現在注目されている研究領域である。<sup>1-17</sup> これまでこのような水の中での触媒反応は、主にスルホナート( $\text{SO}_4^-$ )、カルボキシレート( $\text{COO}^-$ )、水酸基( $\text{OH}^-$ )等の官能基を持つ種々の水溶性ホスフィン化合物を有機金属錯体の配位子として用い (図 1-1)、錯体触媒を水溶性にすることで行われてきた (表 1-1)。<sup>18-128</sup>

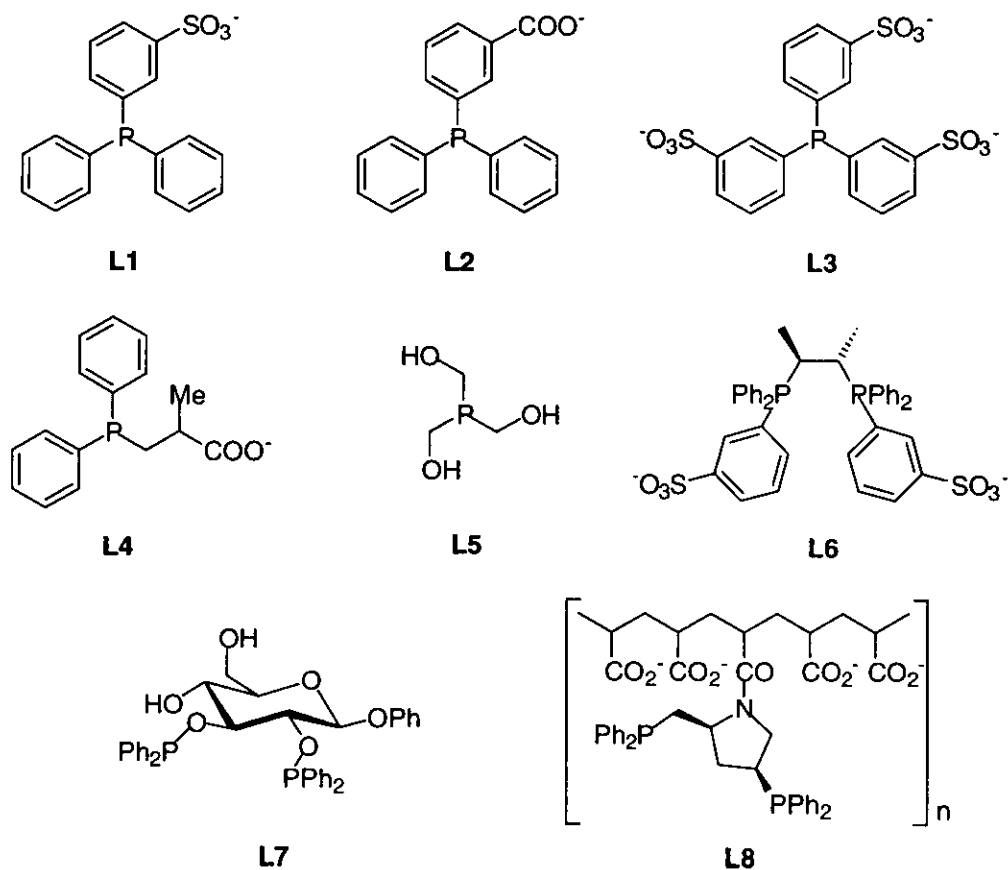


図 1-1. 水溶性ホスフィン配位子

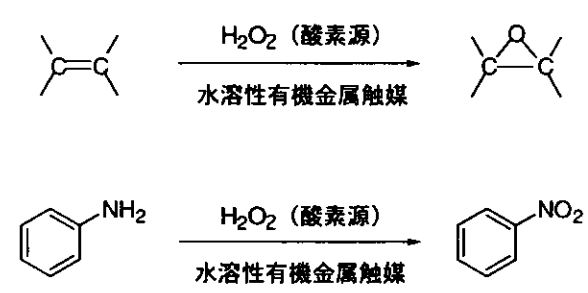
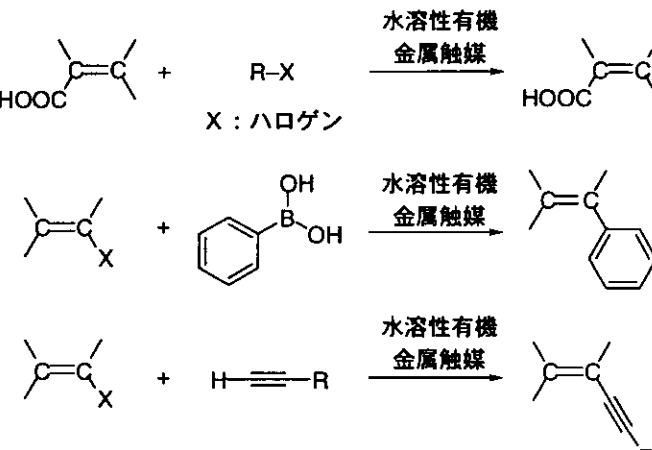
表 1-1. 水溶性有機金属触媒を用いる水の中での触媒反応

反応名	反応式	水溶性有機金属触媒*	文献
水素化反応	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow[\text{水溶性有機金属触媒}]{\text{H}_2} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$	$\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{L}1)_3$ $\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})(\text{L}1)_2$ $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}3)_2$ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}3)_2$ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}3)_2$ $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{L}4)$ $\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{COD})(\text{L}5)$ $\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{COD})(\text{L}6)$ $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})(\text{L}7)]^+$ $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{L}8)$ $\text{BzRu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	18-106
	$\text{>C=C<} \xrightarrow[\text{水溶性有機金属触媒}]{\text{H}_2} \text{>CH-CH<}$		
水素移動型還元反応	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow[\text{水溶性有機金属触媒}]{\text{HCOONa (水素源)}} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$	$\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}1)_2$ $\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{L}1)_3$ $\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})(\text{L}1)_2$	26, 27, 29, 40, 44, 51, 54, 58, 60, 61, 66, 92, 95, 100
	$\text{>C=C<} \xrightarrow[\text{水溶性有機金属触媒}]{\text{HCOONa (水素源)}} \text{>CH-CH<}$		
ヒドロホルミル化反応	$\text{>C=C<} \xrightarrow[\text{水溶性有機金属触媒}]{\text{H}_2, \text{CO}} \text{>CH-CH<}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$	$\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\text{L}3)_3$ $\text{Ru}^0_3(\text{CO})_9(\text{L}1)_3$ $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{L}4)$	28, 69, 74, 76, 80, 81, 87, 103
脱ハロゲン化反応	$\text{R}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{R} \xrightarrow[\text{水溶性有機金属触媒}]{\text{HCOONa (水素源)}} \text{R}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\text{R}$	$\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}1)_2$ $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{L}3)_2$	107-120

\* 配位子 L1-8 の構造は図 1-1 に示す。



表 1-1 (つづき) . 水溶性有機金属触媒を用いる水の中での触媒反応

反応名	反応式	水溶性有機金属触媒*	文献
酸化反応	 <p> <math>\text{C}=\text{C} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{水溶性有機金属触媒}} \text{C}_2\text{O}</math>  <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{水溶性有機金属触媒}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2</math> </p>	$(\text{CH}_3)\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3$	121-125
炭素-炭素結合形成反応	 <p> <math>\text{HOOC}-\text{C}(\text{X})=\text{C} + \text{R}-\text{X} \xrightarrow{\text{水溶性有機金属触媒}} \text{HOOC}-\text{C}(\text{R})=\text{C}</math>  <math>\text{X} : \text{ハロゲン}</math>  <math>\text{C}(\text{X})=\text{C} + \text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{水溶性有機金属触媒}} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}</math>  <math>\text{C}(\text{X})=\text{C} + \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} \xrightarrow{\text{水溶性有機金属触媒}} \text{C}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})=\text{C}</math> </p>	$\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OAc})_2(\text{L1})_2$ $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OAc})_2(\text{L3})_2$	126-128

\* 配位子 L1-8 の構造は図 1-1 に示す。

## 1. 1. 2 有機金属アクア錯体

現在までに報告されている水分子を配位子（アクア配位子）として持つ有機金属アクア錯体を表 1-2（10-13 ページ）に示し、それらの有機金属アクア錯体の中心金属元素を図 1-2 の「太字イタリック体」で示す。129-237 X線解析によってその結晶構造が明らかにされている有機金属アクア錯体の構造を図 1-3（14-16 ページ）に示す。通常これらの有機金属アクア錯体は水溶性であり、pHの変化に伴ってアクア配位子（H<sub>2</sub>O）のプロトンが脱離（脱プロトン化）し、ヒドロキソ配位子(OH<sup>-</sup>)となりその構造及び性質が劇的に変化する。しかし、これまで国内外において、この様な有機金属アクア錯体を水溶性触媒として用いる触媒反応は殆ど知られていない。

	1	2												13	14
2	Li	Be												B	C
3	Na	Mg	3											Al	Si
4	K	Ca	Sc	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	Cu	Zn	Ga	Ge	
5	Rb	Sr	Y	<i>Zr</i>	Nb	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	Pd	Ag	Cd	In	<i>Sn</i>	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	<i>W</i>	<i>Re</i>	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	
7	Fr	Ra	<i>Ac</i>												

図 1-2. 現在までに報告されている有機金属アクア錯体の中心金属元素

表 1-2. 現在までに報告されている有機金属アクア錯体

金属 元素の 族番号	有機金属アクア錯体	X線 構造解析	M—O結合 距離(Å)	pK <sub>a</sub>	文献
3	[Cp <sub>3</sub> U <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M1)				130
4	[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M2)	*	2.01, 2.01	3.51 4.35	135, 136, 139, 145, 149
4	[Cp* <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M3)	*	2.089, 2.062		129, 143, 147
4	[Cp* <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O)(OH)] <sup>+</sup> (M4)	*	2.123 1.879 (Ti—OH)		129, 143
4	[(Cp <sub>2</sub> Ti <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (M5)	*	2.197		146
4	[[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (μ-O)] <sup>2+</sup> (M6)	*	2.129		132, 133
4	[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O)(OH)] <sup>+</sup> (M7)				134, 149
4	[[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M8)				131
4	[Cp <sub>2</sub> Zr <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (M9)	*	2.195, 2.239, 2.261		138, 139
4	[[CpZr <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (M10)	*	2.164, 2.194, 2.186		141
4	[Cp <sub>2</sub> Zr <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OTs)] <sup>+</sup> (M11)	*	2.276, 2.242		140
4	[CpZr <sup>IV</sup> Cl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup> (M12)	*	2.295, 2.264		144
4	[Cp* <sub>2</sub> Zr <sup>IV</sup> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (M13)				137, 148
5	[Cp <sub>2</sub> V <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M14)	*	2.05	4.73 5.15	139, 149, 150
6	[CpCr <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (M15)				152
6	[Cp*Cr <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (M16)				129
6	[Cp <sub>2</sub> Mo <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M17)			5.5 8.5	149, 154, 155, 157, 159, 160,
6	[CpMo <sup>II</sup> (CO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> (M18)				151
6	[CpW <sup>II</sup> (CO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> (M19)				153, 156

\* : X線構造解析済。(略号で示した配位子等の構造は4ページに示す。)

表 1-2 (つづき) . 現在までに報告されている有機金属アクア錯体

金属 元素の 族番号	有機金属アクア錯体	X線 構造解析	M—O 結合 距離(Å)	pK <sub>a</sub>	文献
7	$[(CO)_5Mn^I(H_2O)]^+$ (M20)				161, 162
7	$[(CO)_3Tc^I(H_2O)_3]^+$ (M21)				170, 171
7	$[(CO)_5Re^I(H_2O)]^+$ (M22)	*	2.206		163, 164
7	$[(CO)_3Re^I(TMEDA)(H_2O)]^+$ (M23)	*	2.268		164
7	$[(CH_3)Re^{VII}O_5(H_2O)]^0$ (M24)	*	2.253		165, 167, 168
7	$[(CO)_3Re^I(H_2O)_3]^+$ (M25)			7.5 9.3	166, 169, 171
7	$[(CO)_3Re^I(bpy)(H_2O)]^+$ (M26)				164
8	$[(\eta^5-C_5Me_4Et)Fe^{II}(CO)_2(H_2O)]^+$ (M27)	*	2.022		192
8	$[Cp^*Fe^{II}(CO)_2(H_2O)]^+$ (M28)				182, 183
8	$[BzRu^{II}(H_2O)_3]^{2+}$ (M29)	*	2.117	3.5	172-174, 177, 178
8	$[(CO)_3Ru^{II}(H_2O)_3]^{2+}$ (M30)	*	2.100	-0.14	181, 195
8	$[Cp^*Ru^{II}(CO)_2(H_2O)]^+$ (M31)	*	2.171		182
8	$[(\eta^2, \eta^3, \eta^3, -C_{12}H_{18})Ru^{II}Cl(H_2O)]^+$ (M32)	*	2.165		186
8	$[(COD)Ru^{II}(H_2O)_4]^{2+}$ (M33)	*	2.095, 2.158 (trans) <sup>a</sup>		187
8	$[(NBD)Ru^{II}(H_2O)_4]^{2+}$ (M34)	*	2.077, 2.085, 2.156, 2.158		129
8	$[(CO)_3Ru^{II}(OCOCF_3)_2(H_2O)]^0$ (M35)	*	2.097		195
8	$[\{(C_2H_5)Ru^{II}(CO)_2(H_2O)\}_2(\mu-OH_2)_2]^{2+}$ (M36)	*	2.149, 2.185, 2.365		195
8	$[(CO)_2Ru^{II}(H_2O)_4]^{2+}$ (M37)	*	2.073, 2.11 (trans) <sup>a</sup>		196
8	$[(CO)Ru^{II}(H_2O)_5]^{2+}$ (M38)	*	2.073, 2.076, 2.083, 2.084, 2.14		196

\* : X線構造解析済, a : COD, CO のトランス位にあるアクア配位子。

(略号で示した配位子等の構造は4ページに示す。)

表 1-2 (つづき) . 現在までに報告されている有機金属アクア錯体

金属 元素の 族番号	有機金属アクア錯体	X線 構造解析	M—O結合 距離(Å)	pK <sub>a</sub>	文献
8	$[(COD)Ru^{II}(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$ (M39)	*	2.12		129
8	$[(\eta^2-C_5H_7O_2)_2Ru^{II}(H_2O)_2]^0$ (M40)	*	2.115, 2.141		184
8	$[(\eta^3, \eta^3-C_{10}H_{16})Ru^{IV}(H_2O)(OCOCF_3)_2]^0$ (M41)	*	2.146		189, 191
8	$[(p\text{-cymene})Ru^{II}(2-OC_6H_4CH=NCHMePh)(H_2O)]^+$ (M42)	*	2.119 (R体) 2.203 (S体)		190
8	$[(TMT)Ru^{II}(H_2O)_3]^{2+}$ (M43)	*	2.16(1) 2.17(2)		185
8	$[BzRu^{II}(bpy)(H_2O)]^{2+}$ (M44)			6.9	221
8	$[(p\text{-cymene})Ru^{II}(bpy)(H_2O)]^{2+}$ (M45)			7.2	221
8	$[Bz^*Ru^{II}(bpy)(H_2O)]^{2+}$ (M46)			7.3	221
8	$[Bz^*Ru^{II}(H_2O)_3]^{2+}$ (M47)				194, 199
8	$[(COD)Ru^{II}(CO)(H_2O)_3]^{2+}$ (M48)				187
8	$[(\eta^2-C_{10}H_{16}O_3)Ru^{II}(H_2O)_5]^{2+}$ (M49)				179
8	$[(\eta^2-C_2H_4)Ru^{II}(H_2O)_5]^{2+}$ (M50)				188
8	$[(\eta^2-C_2H_4)_2Ru^{II}(H_2O)_4]^{2+}$ (M51)				188
8	$[BzOs^{II}(H_2O)_3]^{2+}$ (M52)				173, 174, 178
8	$[CpOs^{II}(CO)_2(H_2O)]^+$ (M53)				176
8	$[Cp^*Os^{II}(CO)_2(H_2O)]^+$ (M54)				176
9	$[Cp^*Co^{III}(H_2O)_3]^{2+}$ (M55)			5.9 9.0	197, 207, 215
9	$[Cp^*Co^{III}(bpy)(H_2O)]^{2+}$ (M56)			8.4	212, 221, 224
9	$[Cp^*Rh^{III}(H_2O)_3]^{2+}$ (M57)	*	2.131, 2.137, 2.213	5.3	198-204, 211, 215, 222, 223

\* : X線構造解析済。(略号で示した配位子等の構造は4ページに示す。)

表 1-2 (つづき) . 現在までに報告されている有機金属アクア錯体

金属 元素の 族番号	有機金属アクア錯体	X線 構造解析	M—O 結合 距離(Å)	pK <sub>a</sub>	文献
9	[(COD)Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O)(OTs)] <sup>0</sup> (M58)	*	2.106		220
9	[Cp*Rh <sup>III</sup> (OCOMe) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (M59)	*	2.16		225
9	[Cp*Rh <sup>III</sup> (bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> (M60)			8.2	208, 216, 218, 219, 221, 224, 226, 228
9	[Cp*Rh <sup>III</sup> (OCOPh) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (M61)				225
9	[(η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M62)				220
9	[(COD)Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M63)				220
9	[(NBD)Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O)(OTs)] <sup>0</sup> (M64)				220
9	[(COE) <sub>2</sub> Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M65)				220
9	[(isoprene)Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M66)				220
9	[(DMB)Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O)(OTs)] <sup>0</sup> (M67)				220
9	[(DMB)Rh <sup>I</sup> (H <sub>2</sub> O)(CO)] <sup>+</sup> (M68)				220
9	[Cp*Ir <sup>III</sup> (R,R-dach)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> (M69)	*	2.18		229
9	[Cp*Ir <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (M70)	*	2.119(4), 2.145(4), 2.144(4) <sup>b</sup>	2.8 <sup>b</sup>	198, 199, 201, 203, 215, 217, 227, 238, 239
9	[Cp*Ir <sup>III</sup> (bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> (M71)	*	2.154(2) <sup>b</sup>	6.6 <sup>b</sup>	209, 211, 213, 214, 221, 224, 240
9	[(Cp <sup>^</sup> py)Ir <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M72)			4.5 <sup>b</sup>	240
10	[(η <sup>4</sup> -C <sub>4</sub> Me <sub>4</sub> )Ni <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (M73)				129
10	[(COD)Pt <sup>II</sup> (CH <sub>2</sub> Ph)(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> (M74)	*	2.07		129
14	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> (M75)	*	2.228, 2.207		149, 230-237

\* : X線構造解析済、b : 本研究。(略号で示した配位子等の構造は4ページに示す。)

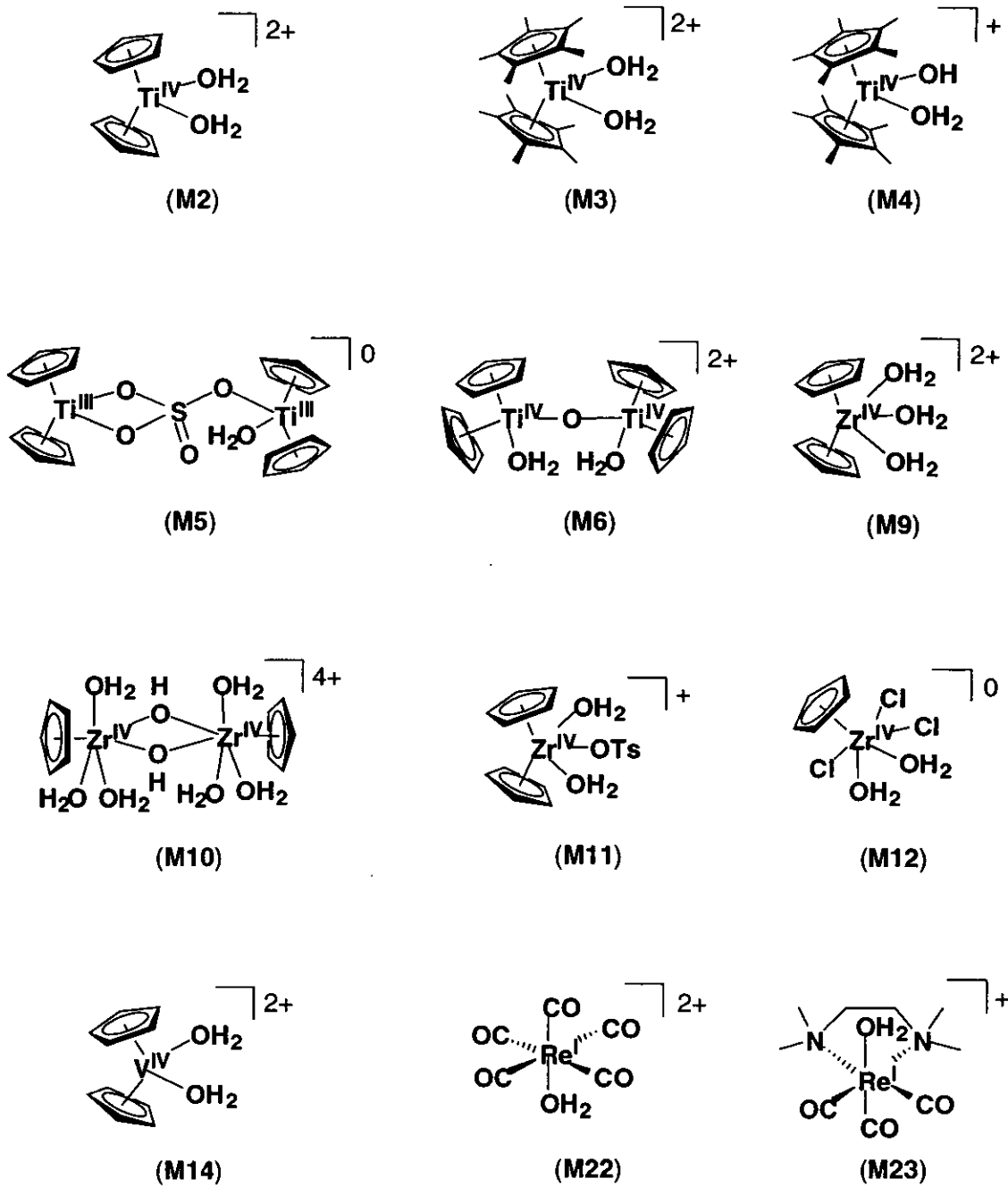


図 1-3. X線解析により結晶構造が明らかにされている有機金属アqua錯体

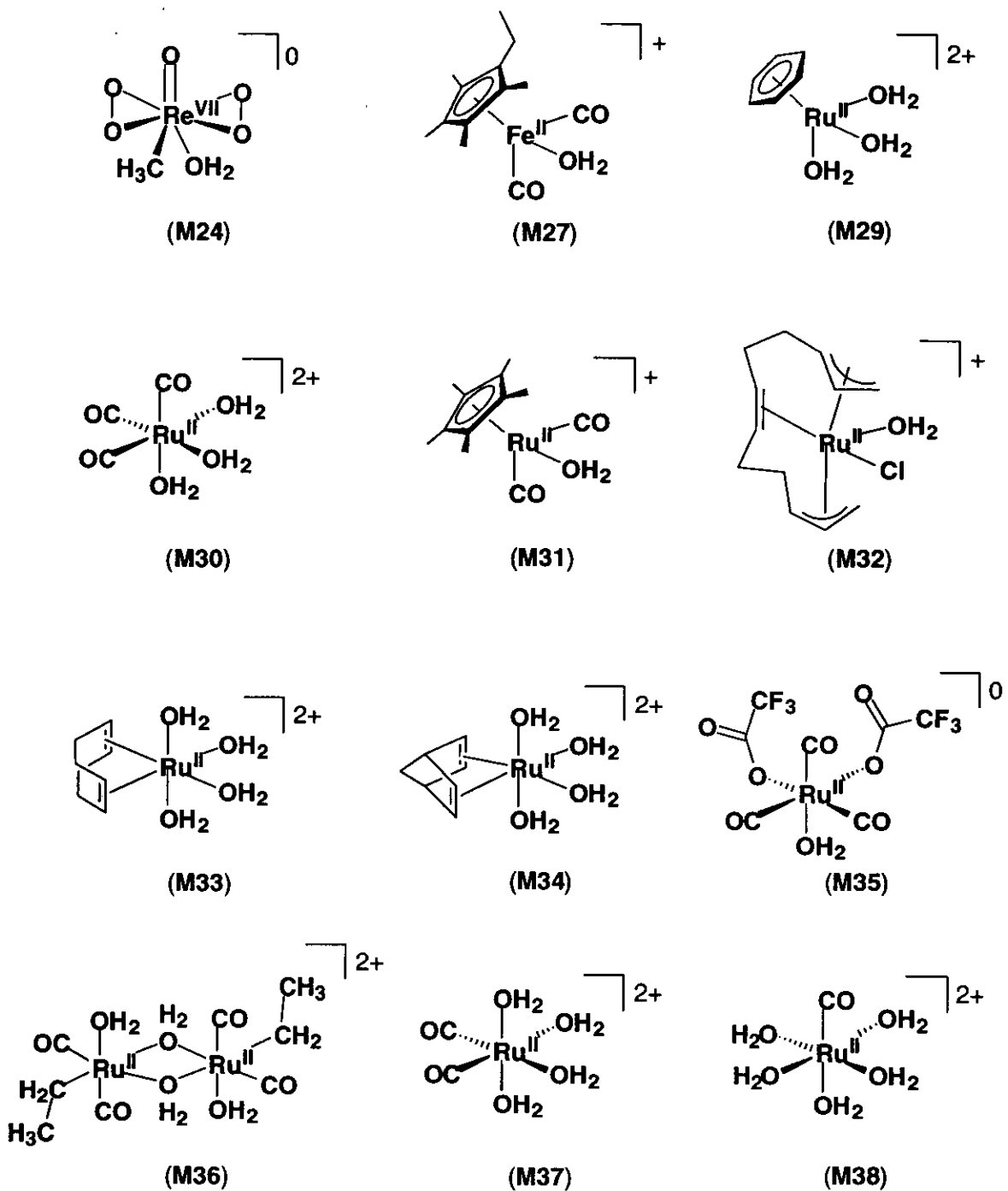


図 1-3 (つづき). X線解析により結晶構造が明らかにされている  
 有機金属アクア錯体



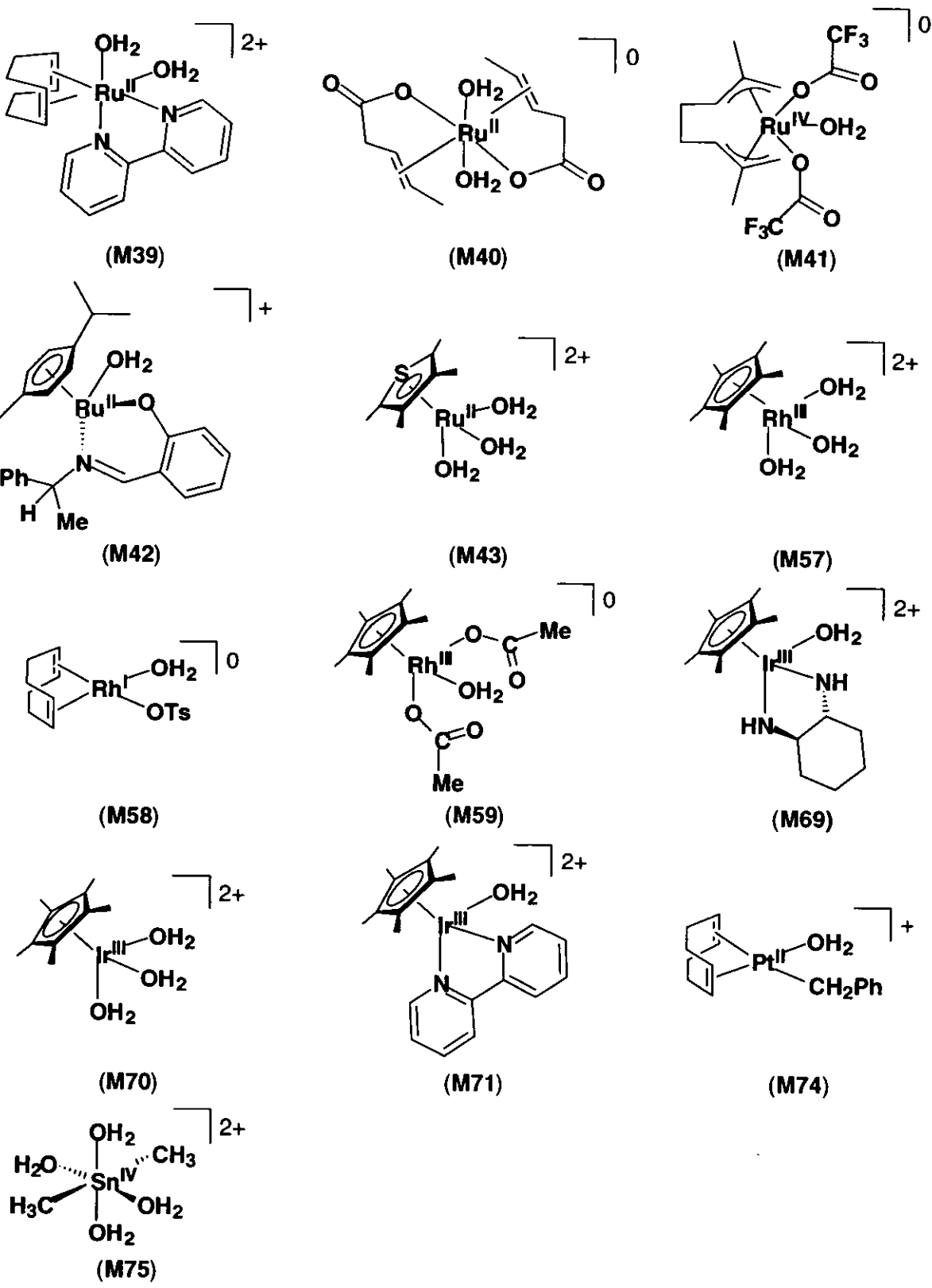


図 1-3 (つづき) . X線解析により結晶構造が明らかにされている  
有機金属アqua錯体

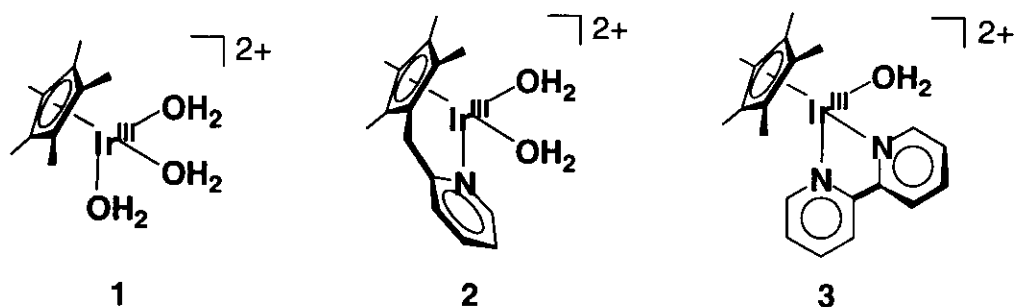
## 1. 2 研究の目的と進め方

1. 1. 2で述べた様に、これまでに有機金属アクア錯体を水溶性触媒として用いる触媒反応の報告例は殆どないが、「有機金属アクア錯体はpHの変化によってその構造及び性質が変化する」という興味深い性質を持つ。そこで、私は「有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用いれば、水の中での触媒反応をpHの変化によって制御できるのではないか」と考えた。そして、本研究の目的（最終到達点）を、「有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用い反応をpHの変化によって制御できる水の中での還元反応の開発」と定めて研究を行った。

まず、研究を始めるにあたって、触媒前駆体として用いる「有機金属アクア錯体」の合成的戦略（分子設計）を以下の様に計画した。

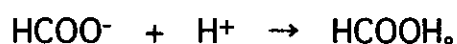
- (1) アクア配位子の数の異なる有機金属アクア錯体を設計・合成する。
- (2) アクア錯体の中心金属のルイス酸性及びアクア配位子の  $pK_a$  をコントロールできるように配位子を設計・合成する。

実際には、3種類のアクア錯体： $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 ·  $\text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  { 2 ·  $(\text{BF}_4)_2$  }、及び $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  { 3 ·  $(\text{OTf})_2$  } を合成した。ここで、アクア錯体1、2、3のアクア配位子の数はそれぞれ3、2、1であり、第2、3、及び4章で詳しく述べるが、中心金属であるイリジウムイオンのルイス酸性は1 > 2 > 3の順で高くなり、アクア配位子の  $pK_a$  の違いによりアクア錯体1、2、及び3は、pH 2.8、4.5、及び6.6でそれぞれ対応するヒドロキソ錯体に変化する。



次に、合成したアクア錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とする水の中での種々の還元反応：水素移動型還元反応（第5章参照）と水素化反応（第6章参照）を「pH変化による反応の制御」をキーワードに、以下の点に注目し研究を進めた。

- (1) 触媒前駆体 1、2、3 の pH に依存した性質。
- (2) pH に依存した触媒活性種の生成とその構造。
- (3) 反応基質の pH に依存した性質。
- (4) 水素移動型還元反応においては、水素源であるギ酸イオンのプロトン化：



### 1. 3 測定装置及び測定法

- (1) 溶液の pH は過塩素酸水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を用いて調製した。pH 1.0 以上は、pH メーター (装置: TOA HM-18E、電極: GS-5015C) を用いて測定した。pH 1.0 以下は、調製した過塩素酸水溶液の濃度から概算した。例えば、0.1、1.0、及び 10 M の過塩素酸水溶液の pH はそれぞれ 1、0、及び マイナス 1 である。
- (2) NMR の測定は JEOL JNM-EX 270 核磁気共鳴装置を用いて行った。H<sub>2</sub>O を溶媒とするサンプルでは、標準物質である DSS (4,4-ジメチル-4-シラペンタンスルホン酸ナトリウム) 又は TSP (2,2,3,3-テトラデューテリオ-4,4-ジメチル-4-シラペンタン酸ナトリウム) を D<sub>2</sub>O に溶解したキャピラリー (内径 1.5 mm) を NMR チューブ (内径 5.0 mm) の内部に入れて測定した。
- (3) ESI マススペクトルの測定は、API 300 (PE-Sciex) 質量分析装置を用いて行った。
- (4) IR の測定は、島津 FTIR-8300 スペクトルメーターを用いて行った。サンプルはヌジョール法 (ミネラルオイル: Merck Paraffin flussing) で調製した。
- (5) CO<sub>2</sub> ガスの検出は、島津ガスクロマトグラフィー (GC-8A、クロマトパック C-R8A、カラム: Unibeads、カラム温度: 40 °C、導入部及び検出部の温度: 80 °C) を用いて測定した。
- (6) X線構造解析の測定方法及び精密化の条件は、測定した結晶ごとに各章で記述する。
- (7) 反応溶液の攪拌は Nissin マグネティックスターラー (SW-R700) を用い、反応の攪拌速度は一定 (1000 rpm) で行った。

## 第2章

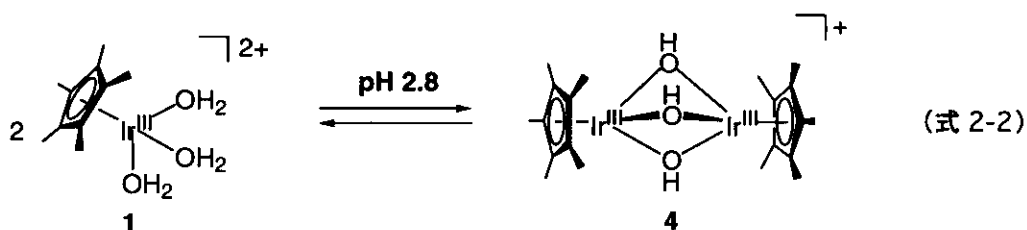
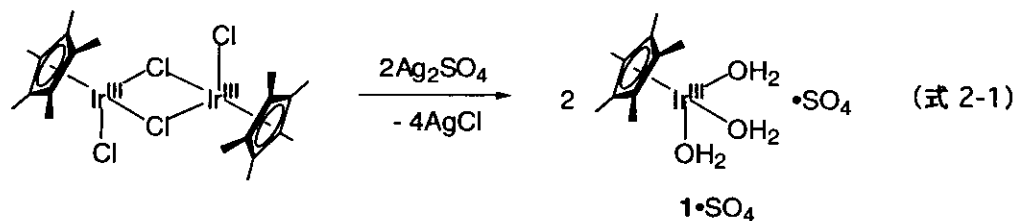
アクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 (1 \cdot \text{SO}_4)$ の合成と構造

*Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474

Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, and Yoshihito Watanabe

## 2. 1 はじめに

本章では、アクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  ( $1 \cdot \text{SO}_4$ )の合成 (式 2-1)、構造、及びpHに依存した構造変化 (式 2-2) について述べる。



## 2. 2 実験

全ての操作はアルゴン雰囲気下で行った。 $[\text{H}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$  (田中貴金属工業)、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Aldrich Chemicals Co.)、ペンタメチルシクロペンタジエン (Aldrich Chemicals Co.)、 $\text{AgNO}_3$  (Aldrich Chemicals Co.)、他の試薬 (和光純薬、特級試薬)、及び溶媒 (和光純薬、特級試薬) は特に精製操作を行わずに使用した。

## 2. 2. 1 [Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]の合成

[H<sub>2</sub>Ir<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub>] (10.1 g, 24.82 mmol)のメタノール溶液(20 mL)に、ペンタメチルシクロペンタジエン(9.7 mL, 62.05 mmol)を加えて48時間加熱還流した。還流終了後、室温まで冷やし、さらに、0 °Cで2時間冷却すると赤褐色固体が沈殿した。この赤褐色固体をメンブラン(ADVANTEC、H100A025A)で濾取し、メタノール(50 mL)で洗浄した。固体をジクロロメタン(200 mL)に溶かし、不溶物を濾別した。得られた濾液を濃縮し減圧乾燥後、空气中で安定な褐色固体の[Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]を得た。

---

[Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]の収率： 71% ([H<sub>2</sub>Ir<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub>]を基準)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 23 °C, ref: TMS): δ 1.59 (s, Cp\*).

---

## 2. 2. 2 [Cp\*Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> (1 · SO<sub>4</sub>)の合成

[Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>] (2.4 g, 6 mmol)の水溶液(20 mL)にAg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1.87 g, 6 mmol)を加えて室温で12時間攪拌した。沈殿物AgClをガラスフィルター(G4)で濾別し減圧下で水を除去して空气中で安定な黄色固体の[Cp\*Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>を得た。

---

錯体 1 · SO<sub>4</sub> の収率： 98% ([Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]を基準)。

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, 23 °C, ref: DSS, pD 2.7): δ 1.61 (s, Cp\*). <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 23 °C): δ 1.68 (s, 15H, Cp\*), 3.31 (s, 6H, H<sub>2</sub>O).

<sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O, 23 °C, ref: DSS, pD 2.7): δ 11.09 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}, 86.94 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}. 元素分析 [Cp\*Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](SO<sub>4</sub>): C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Ir<sub>1</sub>O<sub>7</sub>S<sub>1</sub>、理論値 C, 25.15, H, 4.43、測定値 C, 25.39, H, 4.48.

---

### 2. 2. 3 [(Cp\*Ir<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]OH (4•OH) の合成

NaOH (800 mg、20 mmol)を水(50 mL)に溶かし、AgNO<sub>3</sub> (1.7 g、10 mmol)を加え、室温で5分間攪拌した。析出した黒色固体のAg<sub>2</sub>Oをメンブラン(ADVANTEC、H100A025A)で濾取し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 3.2 g、H<sub>2</sub>O 100 mL)で洗浄した。洗浄したAg<sub>2</sub>Oを[Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>] (1.6 g、4 mmol)の水溶液(50 mL)に加え、室温で一晩攪拌した。沈殿物AgClをガラスフィルター(G4)で濾別し、減圧下で水を除去して空気中で安定な黄色固体の[(Cp\*Ir<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]OHを得た。

---

錯体 4•OH の収率 : 98% ([Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を基準)。

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, 23 °C, ref: DSS, pD 10): δ 1.59 (s, Cp\*). <sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O, 23 °C, ref: DSS, pD 10): δ 11.37 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}, 84.06 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}.

---

### 2. 2. 4 錯体 1•SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> のX線構造解析

錯体 1•SO<sub>4</sub> の水溶液 (pH 2.4) を室温でゆっくり濃縮することによって空気中で安定な角柱の黄色結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラーに入れてX線構造解析に用いた。表 2-1 にX線構造解析の測定及び解析の条件を示す。



表 2-1. 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  の X 線構造解析における測定及び解析の条件

錯体	$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
組成式	$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{IrO}_9\text{S}$
測定装置	理学 / MSC Mercury CCD
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X線の種類 (波長, $\lambda$ / Å)	Mo $K_\alpha$ (0.7107)
モノクロメーター	グラフィイト
検出器の大きさ / mm	70 × 70
測定枚数	720
$\omega$ の範囲 $\chi = 45.0, \phi = 0.0$ / deg $\chi = 45.0, \phi = 90.0$ / deg	-80.0 — 100.0 -80.0 — 100.0
露光速度 / sec deg <sup>-1</sup>	20.0
検出器の振り角 / deg	10.00
結晶から検出器までの距離 / mm	35.02
$2\theta_{\text{max}}$ / deg	55.0
測定温度 / °C	-180.0
コリメーターの直径 / mm	0.5
$h, k, l$ の測定範囲	$-10 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$
測定反射数	17394
独立反射数	7159 ( $R_{\text{int}} = 0.028$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	REQAB プログラム <sup>241</sup>
透過因子	0.1394 — 0.2839
構造解析法	直接法 (SHELXS-97)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小 2 乗の用いた関数	$\Sigma \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小 2 乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$\rho$ 因子	0.0500
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	X, Y, Z 座標と温度因子とも最小 2 乗した

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 錯体 1・SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の構造

解析により得られた錯体 1・SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結晶構造を図 2-1 (結晶水及び SO<sub>4</sub> は除く) に、X線測定結果、結合距離、及び結合角を表 2-2、2-3、及び 2-4 にそれぞれ示す。錯体 1 は、Cp\*配位子と 3つのアクア配位子からなるピアノ椅子型 8面体構造である。Ir—O 結合距離 {2.117(4)、2.141(4)、2.138(4) Å} は、Cp\*配位子と 3つのアクア配位子を持つロジウム錯体[Cp\*Rh<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の Rh—O 結合距離 {2.213(8)、2.137(8)、及び 2.131(8) Å} <sup>222</sup> とほぼ等しいが、有機配位子を持たない化合物[Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>及び[Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の Ir—O 結合距離 (2.041 及び 2.04 Å) <sup>242,243</sup> より少し長い。イリジウム原子と Cp\*平面との距離は 1.742(3) Åである。

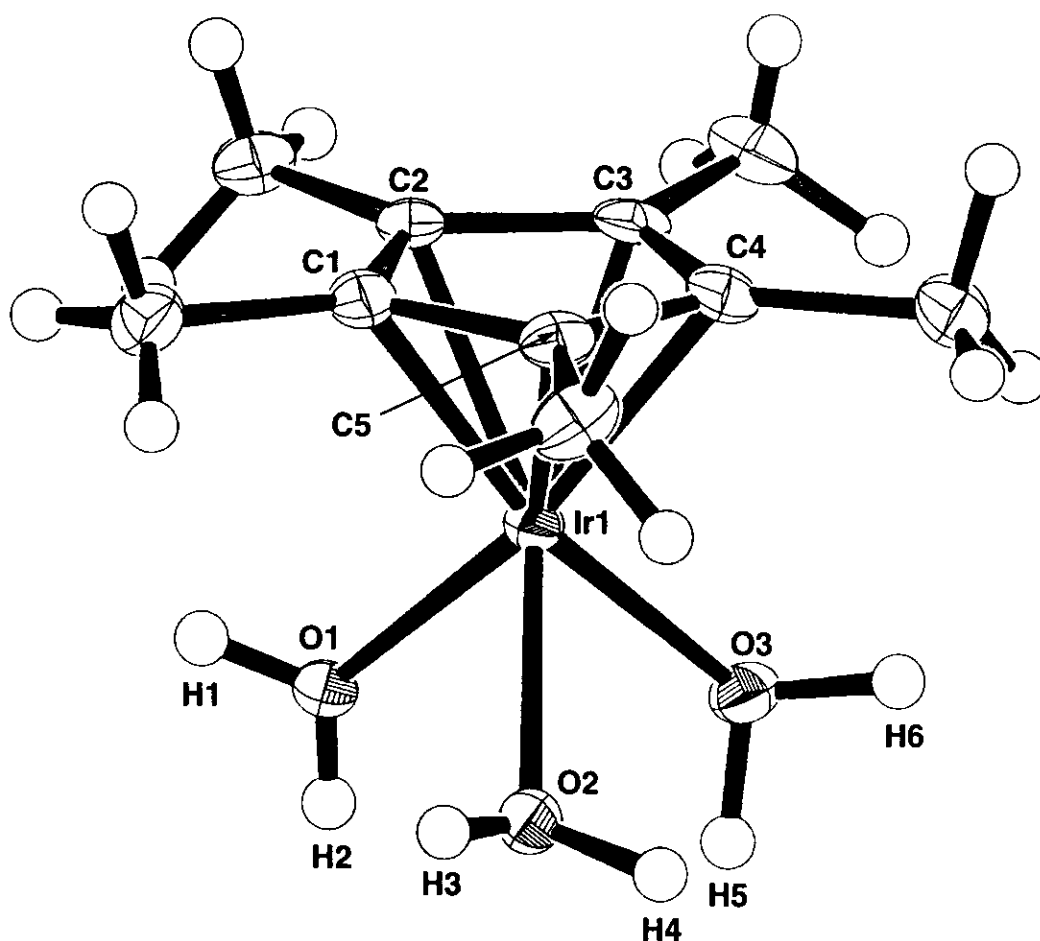


図 2-1. 錯体 1 の結晶構造

表 2-2. 錯体 1・SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の X 線測定結果

錯体	[Cp*Ir <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
組成式	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> IrO <sub>9</sub> S
分子量	513.58
結晶の色、形	黄色、角柱
結晶の大きさ / mm	0.30 × 0.20 × 0.15
晶系	単斜
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数	6734 (6.3 - 55.0° )
格子定数	
a / Å	8.902(1)
b / Å	14.0869(9)
c / Å	14.518(2)
α / deg	77.012(4)
β / deg	72.173(2)
γ / deg	71.497(2)
V / Å <sup>3</sup>	1627.0(4)
空間群 (番号)	$P\bar{1}$ (No. 2)
Z (単位格子中の構造単位の数)	4
密度 (計算値) / g cm <sup>-3</sup>	2.097
$F_{000}$	1000.00
線吸収係数 : $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ / cm <sup>-1</sup>	83.95
観測した反射数 ( $2\theta < 54.97^\circ$ )	7158
変数の数	579
観測した反射数と変数の比	12.36
$R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.055
$R_w = \{[\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.084
$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o  \{I > 2.0\sigma(I)\}$	0.032
R1 を求めるのに用いた反射数	5927
GOF	1.02
$S = [\Sigma w ( F_o  -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ , ( $N_o$ = 観測値, $N_v$ = 変数値)	
最小 2 乗法最終サイクルでの変数の変位量と標準偏差の比	0.004
最終の D 合成での最大値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	2.56
最終の D 合成での最小値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-2.14

表 2-3. 錯体 1 •SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結合距離

結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—O(1)	2.117(4)	Ir(1)—O(2)	2.141(4)
Ir(1)—O(3)	2.138(4)	Ir(1)—C(1)	2.126(5)
Ir(1)—C(2)	2.146(5)	Ir(1)—C(3)	2.132(5)
Ir(1)—C(4)	2.124(5)	Ir(1)—C(5)	2.138(5)
O(1)—H(1)	0.86(7)	O(1)—H(2)	0.76(7)
O(2)—H(3)	0.67(8)	O(2)—H(4)	1.06(8)
O(3)—H(5)	1.0(1)	O(3)—H(6)	1.1(2)

表 2-4. 錯体 1 •SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結合角

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
O(1)-Ir(1)-O(2)	79.5(2)	O(1)-Ir(1)-O(3)	78.9(2)
O(1)-Ir(1)-C(1)	108.1(2)	O(1)-Ir(1)-C(2)	98.7(2)
O(1)-Ir(1)-C(3)	122.8(2)	O(1)-Ir(1)-C(4)	162.9(2)
O(1)-Ir(1)-C(5)	144.4(2)	O(2)-Ir(1)-O(3)	79.8(2)
O(2)-Ir(1)-C(1)	113.0(2)	O(2)-Ir(1)-C(2)	151.0(2)
O(2)-Ir(1)-C(3)	157.4(2)	O(2)-Ir(1)-C(4)	117.6(2)
O(2)-Ir(1)-C(5)	97.8(2)	O(3)-Ir(1)-C(1)	166.1(2)
O(3)-Ir(1)-C(2)	128.6(2)	O(3)-Ir(1)-C(3)	99.7(2)
O(3)-Ir(1)-C(4)	103.2(2)	O(3)-Ir(1)-C(5)	136.0(2)
Ir(1)-O(1)-H(1)	111(4)	Ir(1)-O(1)-H(2)	125(4)
Ir(1)-O(2)-H(3)	110(6)	Ir(1)-O(2)-H(4)	120(4)
Ir(1)-O(3)-H(5)	119(5)	Ir(1)-O(3)-H(6)	108(10)
H(1)-O(1)-H(2)	114(6)	H(3)-O(2)-H(4)	110(7)
H(5)-O(3)-H(6)	101(11)		

### 2. 3. 2 錯体 1・SO<sub>4</sub> の pH に依存した構造変化

図 2-2 に、錯体 1・SO<sub>4</sub> の pH に依存する <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化を、図 2-3 に錯体 1・SO<sub>4</sub> の pH 滴定をそれぞれ示す。錯体 1・SO<sub>4</sub> を水に溶かしたとき (10 mM) の溶液の pH は 2.4 を示す。0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液の pH を上げると、pH 2.8 の時に、錯体 1 はヒドロキソ錯体 [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (4) に変化する (式 2-2)。また、pH 5.0 の錯体 4 の溶液に 0.1 M の過塩素酸水溶液を加えて pH を下げると、pH 2.8 の時に錯体 1 に変化する。つまり、この pH に依存した構造変化は可逆である。

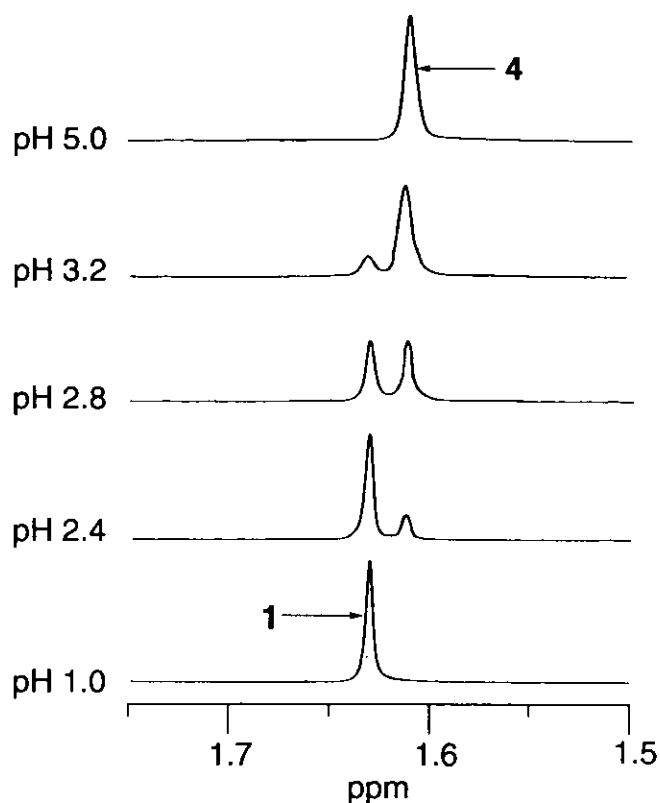
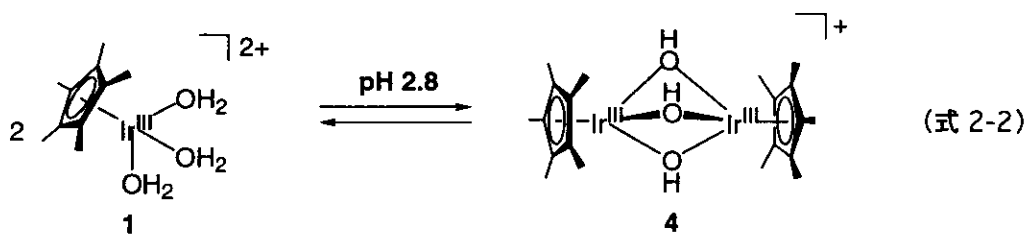


図 2-2. 錯体 1、4 の pH に依存した <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化  
測定条件：錯体 1・SO<sub>4</sub>、4・OH (10 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

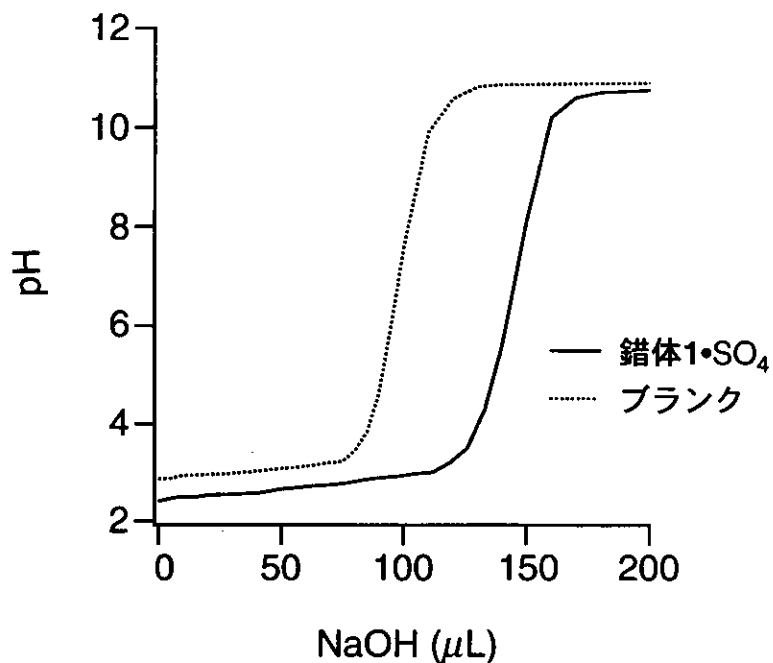


図 2-3. 錯体 1·SO<sub>4</sub> の pH 滴定

実線：錯体 1·SO<sub>4</sub> (1 mM) の 0.001 M 過塩素酸水溶液 (1 mL) を 0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定。

点線：0.001 M 過塩素酸水溶液 (1 mL) を 0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定。

## 2. 4 まとめ

アクア錯体 [Cp\*Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> (1·SO<sub>4</sub>) は、[Cp\*Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>] と AgSO<sub>4</sub> より合成した。錯体 1·SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結晶構造は X 線解析より明らかにした。錯体 1 は Cp\* 配位子と 3 つのアクア配位子からなるピアノ椅子型構造である。また、Ir—O の結合距離は、2.117(4)、2.141(4)、及び 2.138(4) Å である。錯体 1 の pH に依存した構造変化を調べるために <sup>1</sup>H NMR 測定及び pH 滴定を行った。その結果、錯体 1 は pH 2.8 の時にヒドロキソ錯体 [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (4) に変化することを明らかにした。また、この pH に依存した構造変化は可逆である。

### 第3章

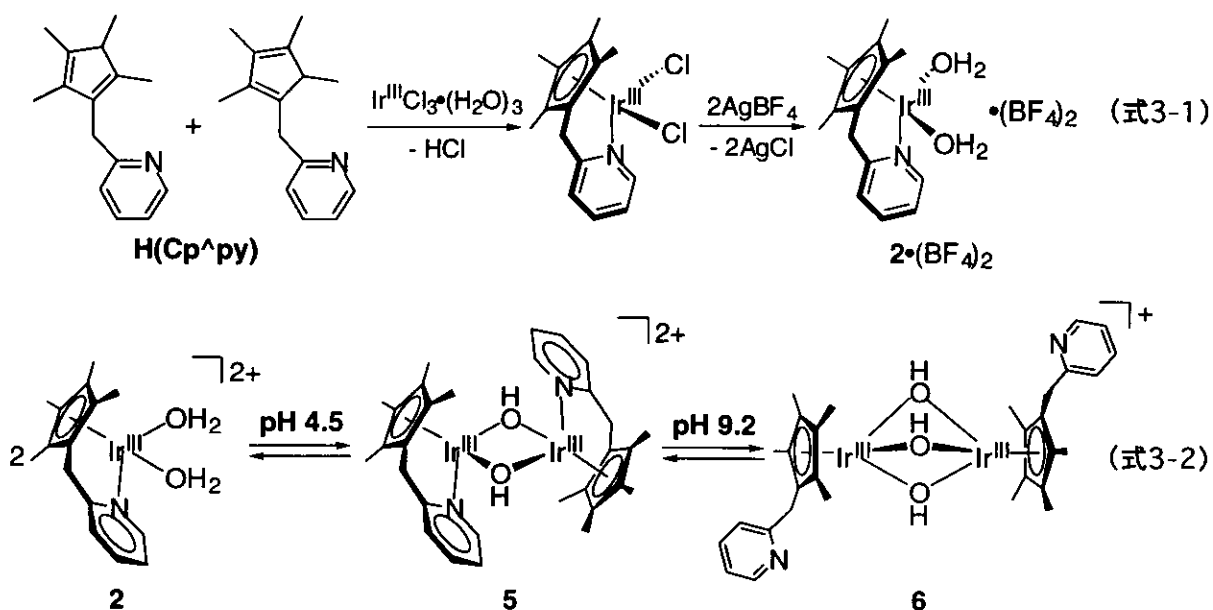
アクア錯体 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ の合成と構造

第3、4、及び5章の内容は、*Organometallics* 出版中。

Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, Yuichi Kaneko, and Yoshihito Watanabe

### 3. 1 はじめに

本章では、新規に設計した H(Cp<sup>^</sup>py)と(Cp<sup>^</sup>py)を配位子として持つアクア錯体 [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> { 2 • (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> } の合成 (式 3-1)、錯体 2 • (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の構造と pH に依存した構造変化 (式 3-2) について述べる。



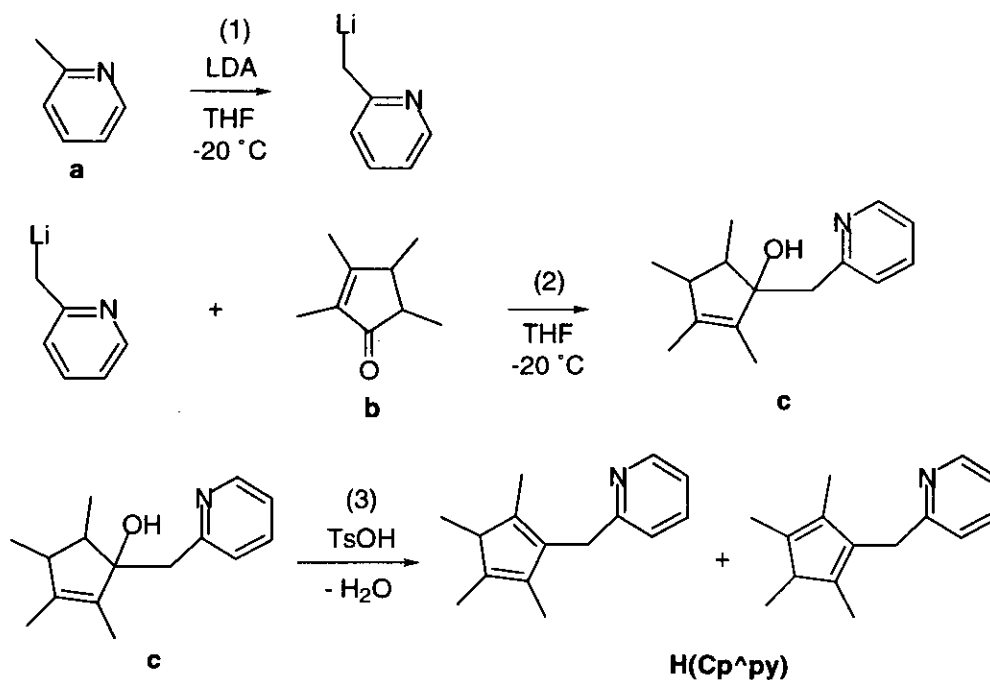
### 3. 2 実験

全ての操作はアルゴン雰囲気下で行った。2-ピコリン (Aldrich Chemicals Co.)、2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテノン (Aldrich Chemicals Co.)、[IrCl<sub>3</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (N.E. CHEMCAT CORPORATION)、Ag<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (Aldrich Chemicals Co.)、他の試薬 (和光純薬、特級試薬)、及び THF 以外の溶媒 (和光純薬、特級試薬) は、特に精製操作を行わずに使用した。THF は関東化学の脱水溶媒 (水 : 0.005%) を用いた。モレキュラーシーブ (和光純薬、4A) は使用前に室温で 1 時間減圧乾燥した。



### 3. 2. 1 H(Cp<sup>^</sup>py)の合成

H(Cp<sup>^</sup>py)の全合成スキームを以下に示す (スキーム 3-1)。



スキーム 3-1

スキーム 3-1 における操作 : (1)、(2)、及び(3)を以下に述べる。

#### (1) LDA の調製と 2-ピコリンのリチオ化

ジイソプロピルアミン(3.5 mL、25 mmol)の THF 溶液(50 mL)を 0 °C (アイスバス)に冷却した。この THF 溶液に *n*-ブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液、15.6 mL、25 mmol) を 20 分間かけて滴下した。反応溶液を 0 °C で 30 分間攪拌後、さらに室温で 30 分間攪拌した。調製した LDA を含んだ THF 溶液をマイナス 20 °C (NaCl-アイスバス)に冷却し、2-ピコリン(a、2.5 mL、25 mmol)を 20 分間かけて滴下した。反応溶液をマイナス 20 °C で 1 時間、さらに室温で 30 分間攪拌した。

## (2) エノンとのカップリング反応

操作(1)で調製した THF 溶液をマイナス 20 °C に冷却し、2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテノン(b, 3.8 mL, 25 mmol)を 10 分間かけて滴下した。マイナス 20 °C で 30 分間、さらに室温で一晩攪拌した。反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(50 mL)を加え、有機層をエーテルで抽出した。抽出溶液を無水炭酸カリウムで乾燥後、炭酸カリウムをろ別し(ガラスフィルター、G 4)、エーテルを除去して無色のオイル状の 1-メチルピリジン-2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテン-1-オール (c) を得た。

## (3) 1-メチルピリジン-2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテン-1-オール (c) の脱水

操作(2)で得られた化合物 c をエーテル(100 mL)に溶かし、激しく攪拌しながら *p*-トルエンスルホン酸-水和物(5 g, 26 mmol)を 3 分間かけて加え、その後、室温で一晩攪拌した。反応の進行の確認は以下の様に行った。反応容器の底に沈殿したスラリー状の生成物を一部取り出し、飽和炭酸カリウム水溶液—エーテル混合溶液に溶かしエーテル層を TLC {メルクシリカゲル 60 アルミニウムシート、展開溶媒：酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 4、化合物 c:  $R_f = 0.25$ 、H(Cp<sup>^</sup>py):  $R_f = 0.33$ }で調べた。原料の化合物 c が全て消費されたのを確認し、反応溶液に飽和炭酸カリウム水溶液(100 mL)をゆっくり加えた。水層の pH が 10 になるまで、炭酸カリウムを固体のまま加えた。析出する *p*-トルエンスルホン酸カリウム塩をガラスフィルター (G4) で濾別した。有機層をエーテルで抽出し、抽出溶液を無水炭酸カリウムで乾燥した。炭酸カリウムをろ別し(ガラスフィルター、G 4)、エーテルを除去して粗生成物 H(Cp<sup>^</sup>py)を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (メルクアルミニウムオキシド 60、メッシュ 70-230、展開溶媒：酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 98)で精製し、無色透明の液体である目的生成物 H(Cp<sup>^</sup>py)を得た。

---

H(Cp<sup>^</sup>py)の収率 : 75% (2-ピコリンを基準)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ref: TMS): δ 8.52, (d, 1H, py), 8.50 (d, 1H, py), 7.54 (dd, 1H, py), 7.53 (dd, 1H, py), 7.07 (dd, 1H, py), 7.06 (m, 2H, py), 6.96 (d, 1H, py), 3.81 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.69 (d, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (q, 1H, CH), 2.58 (q, 1H, CH), 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.01 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). 元素分析 H(Cp<sup>^</sup>py): C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>1</sub>、理論値 C, 84.46, H, 8.98, N, 6.57、測定値 C, 84.44, H, 9.20, N, 6.36.

---

### 3. 2. 2 [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]の合成

H(Cp<sup>^</sup>py) (2.8 g, 13.1 mmol)と[Ir<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (4.6 g, 13.1 mmol)を1,2-ジクロロエタン(200 mL)とエタノール(20 mL)の混合溶液に溶かし、反応の進行とともに生成するHClを除くためにモレキュラーシーブ 4A (80 g)を加えた。この反応溶液を48時間加熱還流した。室温まで冷却した後、モレキュラーシーブをガラスフィルター(G4)で濾別し、濾液を濃縮して粗錯体[(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]を得た。この粗錯体をカラムクロマトグラフィー(Wakogel C-200E、展開溶媒：ジクロロメタン / メタノール = 99 / 1)で精製することにより、空气中で安定なオレンジ色の固体である[(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]を得た。

---

[(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]の収率：35% ([Ir<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]を基準)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ref: TMS): δ 1.79 {s, 6H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 1.85 {s, 6H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 3.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.20 (d, J = 7.9 Hz, 1H, py), 7.33 (t, J = 7.3 Hz, 1H, py), 7.77 (t, J = 7.9 Hz, 1H, py), and 8.62 (d, J = 7.3 Hz, 1H, py). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ref: TMS): δ 8.52 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 9.2 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 32.7 (s, CH<sub>2</sub>), 90.28 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 92.2 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 122.4 (s, py), 125.2, (s, py), 138.4 (s, py), 152.6 (s, py), 175.3 (s, py). 元素分析 [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Ir<sub>1</sub>N<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>、理論値 C, 37.89; H, 3.82; N, 2.95、測定値 C, 37.67; H, 3.86; N, 2.90.

---

### 3. 2. 3 [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> { 2 • (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> } の合成

[(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>] (1.43 g, 3.0 mmol) の水溶液 (20 mL) に、AgBF<sub>4</sub> (1.16 g, 6.0 mmol) を加え、室温で 12 時間で攪拌した。析出した AgCl をガラスフィルター (G4) で濾別し、濾液を濃縮することで空气中で安定な黄色固体の [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を得た。

---

錯体 2 • (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の収率 : 98% ([ (Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub> ] を基準)。

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, pD 3.4, 25 °C, ref: TSP): δ 1.65 {s, 6H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 1.80 {s, 6H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 4.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.59 (m, 2H, py), 8.00 (d, J = 5.6 Hz, 1H, py), 8.10 (t, J = 7.9 Hz, 1H, py). <sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O, pD 3.4, 25 °C, ref: TSP): δ 10.8 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 11.5 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 34.7 (s, CH<sub>2</sub>), 77.5 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 96.6 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 97.2 {s, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}, 128.1 (s, py), 128.6 (s, py), 143.9 (s, py), 150.9 (s, py), 178.4 (s, py). 元素分析 [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Ir<sub>1</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>、理論値 C, 28.50, H, 3.83, N, 2.22、観測値 C, 28.80, H, 3.72, N, 2.22.

---

### 3. 2. 4 [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]のX線構造解析

[(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]のジクロロメタン-エーテル混合溶液を室温でゆっくり濃縮することで空气中で安定な角柱の褐色結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラーに入れてX線構造解析に用いた。表 3-1 にX線構造解析の測定及び解析の条件を示す。

### 3. 2. 5 [{{(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>}}<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> { 5 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> }のX線構造解析

錯体 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の水溶液を pH 7 に調製して室温でゆっくり濃縮し、空气中で安定な 5 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の角柱の黄色結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラーに入れてX線構造解析に用いた。表 3-2 にX線構造解析の測定及び解析の条件を示す。

### 3. 2. 6 [{{(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>}}<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> { 6 · BF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> }のX線構造解析

錯体 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の水溶液を pH 10 に調製して室温でゆっくり濃縮し、空气中で安定な錯体 6 · BF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> の角柱の黄色結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラーに入れてX線構造解析に用いた。表 3-3 にX線構造解析の測定及び解析の条件を示す。

表 3-1. [(Cp<sup>^</sup>py)Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]のX線構造解析における測定及び解析の条件

錯体	[(Cp <sup>^</sup> py)Ir <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> ]
組成式	IrH <sub>18</sub> C <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N
測定装置	理学 / 4軸型回折計 AFC7R
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X線の種類 (波長, λ / Å)	Mo K <sub>α</sub> (0.7107)
モノクロメーター	グラフィイト
開始角度 / deg	6.0
検出器の大きさ / mm	3.0 (水平方向)、6.5 (垂直方向)
結晶から検出器までの距離 / mm	235
測定温度 / °C	23
コリメーターの直径 / mm	0.3
走査の種類	$\omega$ - $2\theta$
走査速度 / deg min <sup>-1</sup>	8.0 (in $\omega$ ) (up to 5 scans)
$\omega$ の走査範囲	$1.68 + 0.30 \tan \theta$
$2\theta_{max}$ / deg	55.0
$h, k, l$ の測定範囲	$-9 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 10, -17 \leq l \leq 17$
標準反射の数と周波数	3、150
測定反射数	3807
独立反射数	3568 ( $R_{int} = 0.061$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	ブサイ補正
透過因子	0.5646 — 0.9989
構造解析法	直接法 (SHELXS-86)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小2乗の用いた関数	$\Sigma \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小2乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$\rho$ 因子	0.060
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	固定

表 3-2. 錯体  $5 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の X 線構造解析における測定及び解析の条件

錯体	$[\{(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})_2](\text{BF}_4)_2$
組成式	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_8\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_2$
測定装置	理学 / MSC Mercury CCD
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X 線の種類 (波長, $\lambda$ / Å)	Mo $K_{\alpha}$ (0.7107)
モノクロメーター	グラフアイト
検出器の大きさ / mm	70 × 70
測定枚数	720
$\omega$ の範囲 $\chi = 45.0, \phi = 0.0$ / deg $\chi = 45.0, \phi = 90.0$ / deg	-80.0 — 100.0 -80.0 — 100.0
露光速度 / sec deg <sup>-1</sup>	20.0
検出器の振り角 / deg	10.00
結晶から検出器までの距離 / mm	35.03
$2\theta_{\text{max}}$ / deg	55.0
測定温度 / °C	-180.0
コリメーターの直径 / mm	0.5
$h, k, l$ の測定範囲	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 22$
測定反射数	16417
独立反射数	6786 ( $R_{\text{int}} = 0.035$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	REQAB プログラム <sup>241</sup>
透過因子	0.1325 — 0.2687
構造解析法	直接法 (SHELXS-97)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小 2 乗の用いた関数	$\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小 2 乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$\rho$ 因子	0.0600
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	固定



表 3-3. 錯体  $6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$  の X 線構造解析における測定及び解析の条件

錯体	$[\{(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})_3]\text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$
組成式	$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_6$
測定装置	理学 / 4 軸型回折計 AFC7R
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X線の種類 (波長, $\lambda$ / Å)	Mo $K_{\alpha}$ (0.71069)
モノクロメーター	グラファイト
開始角度 / deg	6.0
検出器の大きさ / mm	3.0 (水平方向)、3.0 (垂直方向)
結晶から検出器までの距離 / mm	235
測定温度 / °C	23
コリメーターの直径 / mm	1.0
走査の種類	$\omega - 2\theta$
走査速度 / deg min <sup>-1</sup>	8.0 (in $\omega$ ) (up to 5 scans)
$\omega$ の走査範囲	$1.10 + 0.30 \tan \theta$
$2\theta_{\text{max}}$ / deg	55.0
$h, k, l$ の測定範囲	$0 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 26, -18 \leq l \leq 18$
標準反射の数と周波数	3, 150
測定反射数	8310
独立反射数	7926 ( $R_{\text{int}} = 0.02$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	プサイ補正
透過因子	0.1429 — 0.2011
構造解析法	直接法 (SHELXS-86)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小 2 乗の用いた関数	$\Sigma \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小 2 乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$\rho$ 因子	0.05
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	固定

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ 、 $\{[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_2\}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、及び $\{[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_3\}\text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ の構造

解析により得られた $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ の結晶構造を図 3-1 に、X線測定結果、結合距離、及び結合角を表 3-4、3-5、及び 3-6 に示す。 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ は、 $\text{Cp}^{\wedge}$ 配位子、ピリジン配位子、及び 2 つの塩素配位子からなるピアノ椅子型 8 面体構造である。 $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ の Ir—Cl 結合距離は、2.410(2)、2.403(2) Å であり、Ir—N 結合距離 {2.100(5) Å} より長い。 $\text{Cp}^{\wedge}$ 平面とピリジン平面の 2 面角は  $85.3(3)^\circ$  である。

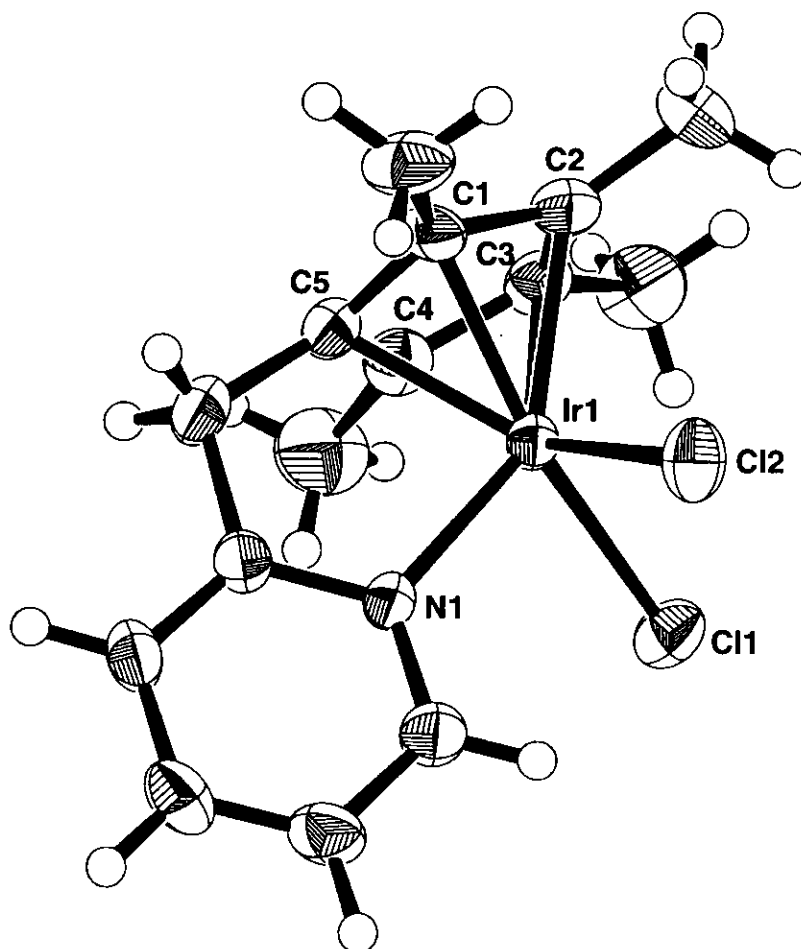


図 3-1.  $[(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ の結晶構造

表 3-4. [(Cp<sup>^</sup>py) Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]のX線測定結果

錯体	[(Cp <sup>^</sup> py)Ir <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> ]
組成式	IrH <sub>18</sub> C <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N
分子量	475.44
結晶の色、形	褐色、角柱
結晶の大きさ / mm	0.30 X 0.30 X 0.30
晶系	三斜
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数 (2θ / deg)	25 (29.7 - 30.1)
半値高さを持つω走査ピーク	0.41
格子定数 a / Å b / Å c / Å α / deg β / deg γ / deg V / Å <sup>3</sup>	7.476(3) 8.450(4) 13.509(7) 91.82(4) 98.14(4) 112.87(3) 774.9(6)
空間群 (番号)	P $\bar{1}$ (No. 2)
Z (単位格子中の構造単位の数)	2
密度 (計算値) / g cm <sup>-3</sup>	2.038
F <sub>000</sub>	452.00
線吸収係数: μ(Mo K <sub>α</sub> ) / cm <sup>-1</sup>	89.69
観測した反射数 {I > 3σ(I)}	3568
変数の数	172
観測した反射数と変数の比	20.74
$R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.055
$R_w = [(\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2)]^{1/2}$	0.088
$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o  \{I > 2.0\sigma(I)\}$	0.031
R1 を求めるのに用いた反射数	3134
GOF $S = [\Sigma w ( F_o  -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ , (N <sub>o</sub> = 観測値, N <sub>v</sub> = 変数値)	1.03
最小2乗法最終サイクルでの変数の変位置と標準偏差の比	0.002
最終のD合成での最大値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	2.55
最終のD合成での最小値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1.51

表 3-5. [(Cp<sup>^</sup>py) Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]の結合距離

結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—Cl(1)	2.410(2)	Ir(1)—Cl(2)	2.403(2)
Ir(1)—N(1)	2.100(5)	Ir(1)—C(1)	2.127(6)
Ir(1)—C(2)	2.173(7)	Ir(1)—C(3)	2.178(7)
Ir(1)—C(4)	2.111(7)	Ir(1)—C(5)	2.076(6)

表 3-6. [(Cp<sup>^</sup>py) Ir<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>]の結合角度

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
Cl(1)-Ir(1)-Cl(2)	91.78(6)	Cl(1)-Ir(1)-N(1)	89.8(1)
Cl(1)-Ir(1)-C(1)	97.8(2)	Cl(1)-Ir(1)-C(2)	98.3(2)
Cl(1)-Ir(1)-C(3)	129.5(2)	Cl(1)-Ir(1)-C(4)	164.1(2)
Cl(1)-Ir(1)-C(5)	130.5(2)	Cl(2)-Ir(1)-N(1)	89.9(1)
Cl(2)-Ir(1)-C(1)	161.8(2)	Cl(2)-Ir(1)-C(2)	122.9(2)
Cl(2)-Ir(1)-C(3)	95.9(2)	Cl(2)-Ir(1)-C(4)	100.3(2)
Cl(2)-Ir(1)-C(5)	136.5(2)	N(1)-Ir(1)-C(1)	105.5(2)
N(1)-Ir(1)-C(2)	145.6(2)	N(1)-Ir(1)-C(3)	139.8(2)
N(1)-Ir(1)-C(4)	100.4(2)	N(1)-Ir(1)-C(5)	81.9(2)

解析により得られた錯体  $5 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の結晶構造を図 3-2( $\text{BF}_4$  は除く)に、X線測定結果、結合距離、及び結合角を表 3-7、3-8、及び 3-9 にそれぞれ示す。錯体 5 は 2 つのヒドロキソ配位子によって架橋した 2 核の錯体である。ピリジンの窒素原子はイリジウム原子と結合している。主な結合距離を比較すると、Ir1—O1、Ir1—O2、Ir2—O1、及び Ir2—O2 の結合距離は、2.119(6)、2.106(7)、2.111(6)、及び 2.117(7) Å であり殆ど同じである。また、Ir1—N1 及び Ir2—N2Ir の結合距離は、2.093(7)、2.105(8) Å であり殆ど同じである。Cp\*平面とイリジウム原子との距離は、Ir1 の方では 1.7524 Å であり、Ir2 の方では 1.7468 Å である。2 つのイリジウム原子間距離は 3.4266(5) Å であり、3 つのヒドロキソ配位子が架橋したヒドロキソ錯体 4 {3.071(1) Å}<sup>203</sup> 及び 6 {3.0705(4) Å} より長い。O1-Ir1-O2 平面と O1-Ir2-O2 平面の 2 面角は 1.07° であり、Ir1、O1、Ir2、及び O2 からなる面はほぼ平面である。2 つの Cp\*平面の 2 面角は 1.2(5)° でありほぼ平行である。

錯体  $6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$  の結晶構造を図 3-3(結晶水及び  $\text{BF}_4$  は除く)に、X線測定結果、結合距離、及び結合角を表 3-10、3-11、及び 3-12 にそれぞれ示す。錯体 6 は 3 つのヒドロキソ配位子が架橋した 2 核の錯体である。ピリジンの窒素原子はイリジウム原子に結合してない。主な結合距離を比較すると、Ir1—O1、Ir1—O2、Ir1—O3、Ir2—O1、Ir2—O2、及び Ir2—O3 結合距離は、それぞれ 2.119(3)、2.104(4)、2.119(3)、2.111(4)、2.086(4)、2.099(3) Å であり殆ど同じである。Cp\*平面とイリジウム原子との距離は、Ir1 の方では 1.7470 Å であり、Ir2 の方では 1.7504 Å であり、錯体 4 における Cp\*平面とイリジウム原子の距離とほぼ同じである。2 つの Cp\*平面の 2 面角は 2.3(3)° でありほぼ平行である。

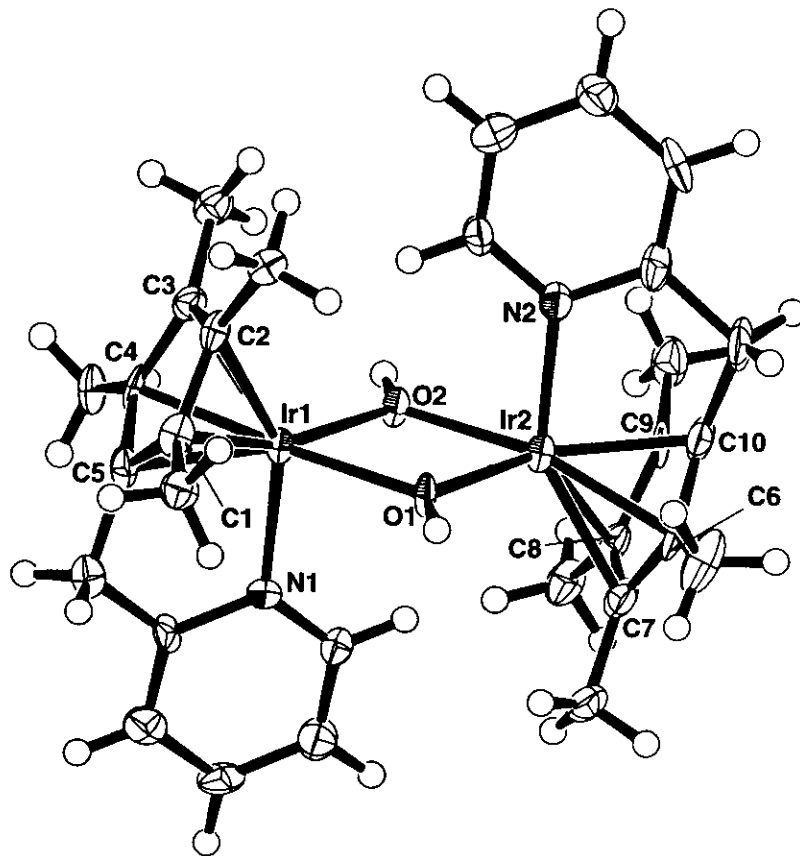


図 3-2. 錯体 5 の結晶構造

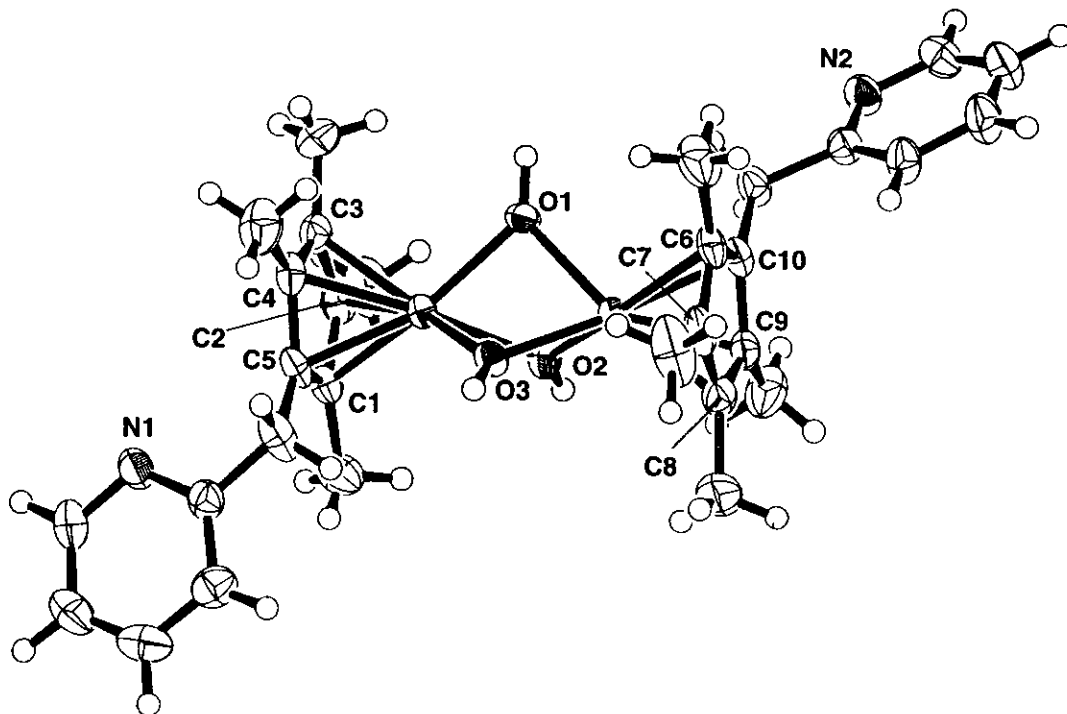


図 3-3. 錯体 6 の結晶構造

表 3-7. 錯体 5•(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の X 線測定結果

錯体名	$[[(\text{Cp}^{\wedge}\text{ppy})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_2](\text{BF}_4)_2$
組成式	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_8\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_2$
分子量	1016.69
結晶の色、形	黄色、角柱
結晶の大きさ / mm	0.20 × 0.15 × 0.15
晶系	三斜
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数	5310
格子定数	
a / Å	9.1972(5)
b / Å	11.202(2)
c / Å	16.973(2)
α / deg	80.779(5)
β / deg	83.302(3)
γ / deg	63.003(1)
V / Å <sup>3</sup>	1536.1(3)
空間群 (番号)	$P\bar{1}$ (No. 2)
Z (単位格子中の構造単位の数)	2
密度 (計算値) / g cm <sup>-3</sup>	2.198
F <sub>000</sub>	968.00
線吸収係数 : μ(Mo K <sub>α</sub> ) / cm <sup>-1</sup>	87.60
観測した反射数 (2θ < 54.97°)	6786
変数の数	415
観測した反射数と変数の比	16.35
$R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.078
$R_w = [(\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2)]^{1/2}$	0.117
$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $ (I > 2.0σ (I))	0.044
R1 を求めるのに用いた反射数	4817
GOF $S = [\Sigma w ( F_o  -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ , (N <sub>o</sub> = 観測値, N <sub>v</sub> = 変数値)	1.06
最小 2 乗法最終サイクルでの変数の変位置と標準偏差の比	0.001
最終の D 合成での最大値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.76
最終の D 合成での最小値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1.72

表 3-8. 錯体  $5 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の結合距離

結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—O(1)	2.111(6)	Ir(1)—O(2)	2.117(7)
Ir(1)—N(1)	2.093(7)	Ir(1)—C(1)	2.095(10)
Ir(1)—C(2)	2.192(9)	Ir(1)—C(3)	2.202(9)
Ir(1)—C(4)	2.129(9)	Ir(1)—C(5)	2.092(9)
Ir(2)—O(1)	2.119(6)	Ir(2)—O(2)	2.106(7)
Ir(2)—N(2)	2.105(8)	Ir(2)—C(6)	2.119(10)
Ir(2)—C(7)	2.182(10)	Ir(2)—C(8)	2.181(9)
Ir(2)—C(9)	2.109(8)	Ir(2)—C(10)	2.086(10)



表 3-9. 錯体  $5 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の結合角

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
O(1)-Ir(1)-O(2)	71.6(2)	O(1)-Ir(1)-N(1)	87.1(3)
O(1)-Ir(1)-C(1)	108.8(3)	O(1)-Ir(1)-C(2)	108.8(3)
O(1)-Ir(1)-C(3)	136.1(3)	O(1)-Ir(1)-C(4)	174.2(3)
O(1)-Ir(1)-C(5)	138.8(3)	O(2)-Ir(1)-N(1)	92.3(3)
O(2)-Ir(1)-C(1)	161.2(3)	O(2)-Ir(1)-C(2)	121.5(3)
O(2)-Ir(1)-C(3)	100.4(3)	O(2)-Ir(1)-C(4)	110.5(3)
O(2)-Ir(1)-C(5)	147.9(3)	N(1)-Ir(1)-C(1)	106.6(3)
N(1)-Ir(1)-C(2)	145.5(3)	N(1)-Ir(1)-C(3)	136.7(3)
N(1)-Ir(1)-C(4)	98.0(4)	N(1)-Ir(1)-C(5)	81.8(3)
O(1)-Ir(2)-O(2)	71.7(2)	O(1)-Ir(2)-N(2)	94.7(3)
O(1)-Ir(2)-C(6)	105.4(3)	O(1)-Ir(2)-C(7)	102.8(3)
O(1)-Ir(2)-C(8)	130.2(3)	O(1)-Ir(2)-C(9)	168.4(3)
O(1)-Ir(2)-C(10)	138.8(4)	O(2)-Ir(2)-N(2)	86.6(3)
O(2)-Ir(2)-C(6)	166.4(4)	O(2)-Ir(2)-C(7)	127.4(3)
O(2)-Ir(2)-C(8)	105.6(3)	O(2)-Ir(2)-C(9)	113.5(3)
O(2)-Ir(2)-C(10)	147.5(4)	N(2)-Ir(2)-C(6)	106.9(4)
N(2)-Ir(2)-C(7)	145.1(3)	N(2)-Ir(2)-C(8)	135.2(3)
N(2)-Ir(2)-C(9)	96.1(4)	N(2)-Ir(2)-C(10)	80.6(4)

表 3-10. 錯体  $6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$  の X 線測定結果

錯体名	$[\{(\text{Cp}^{\wedge}\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})_3\text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$
組成式	$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_6$
分子量	1000.94
結晶の色、形	黄色、角柱
結晶の大きさ / mm	0.2 × 0.2 × 0.2
晶系	単斜
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数	25 (29.9 - 30.0° )
格子定数 a / Å b / Å c / Å β / deg V / Å <sup>3</sup>	11.373(2) 20.632(2) 14.530(1) 100.506(8) 3352.1(7)
空間群 (番号)	$P2_1/c$ (No. 14)
Z (単位格子中の構造単位の数)	4
密度 (計算値) / g cm <sup>-3</sup>	1.983
$F_{000}$	1928.00
線吸収係数: $\mu(\text{Mo } K_{\alpha}) / \text{cm}^{-1}$	80.19
観測した反射数 ( $2\theta < 54.97^\circ$ )	7703
変数の数	406
観測した反射数と変数の比	18.97
$R = \Sigma(F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.046
$R_w = [(\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2)]^{1/2}$	0.081
$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o  \{I > 2.0\sigma(I)\}$	0.026
R1 を求めるのに用いた反射数	6081
GOF $S = [\Sigma w ( F_o  -  F_c )^2 / (\text{No} - \text{Nv})]^{1/2}$ , (No = 観測値, Nv = 変数値)	0.99
最小 2 乗法最終サイクルでの変数の変位置と標準偏差の比	0.002
最終の D 合成での最大値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.12
最終の D 合成での最小値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1.45

表 3-11. 錯体  $6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$  の結合距離

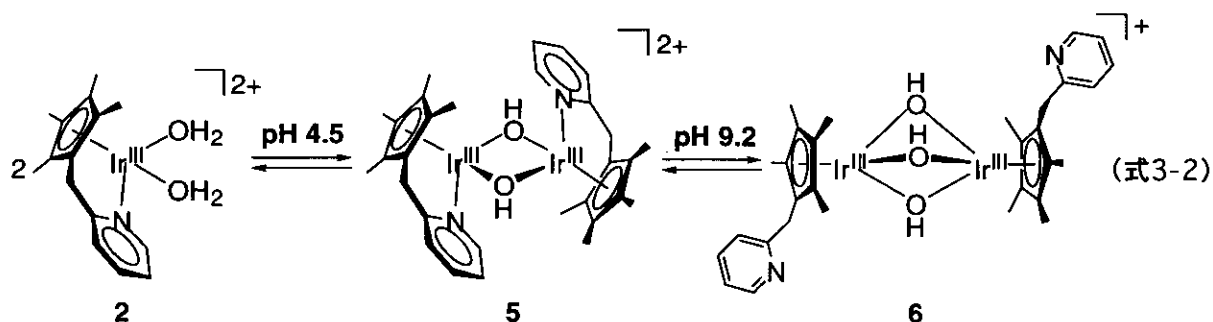
結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—O(1)	2.119(3)	Ir(1)—O(2)	2.104(4)
Ir(1)—O(3)	2.119(3)	Ir(1)—C(1)	2.120(5)
Ir(1)—C(2)	2.134(5)	Ir(1)—C(3)	2.150(6)
Ir(1)—C(4)	2.137(5)	Ir(1)—C(5)	2.128(5)
Ir(2)—O(1)	2.111(4)	Ir(2)—O(2)	2.086(4)
Ir(2)—O(3)	2.099(3)	Ir(2)—C(6)	2.138(5)
Ir(2)—C(7)	2.150(5)	Ir(2)—C(8)	2.140(6)
Ir(2)—C(9)	2.147(6)	Ir(2)—C(10)	2.110(5)

表 3-12. 錯体  $6 \cdot \text{BF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$  の結合角

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
O(1)-Ir(1)-O(2)	69.5(1)	O(1)-Ir(1)-O(3)	74.8(1)
O(1)-Ir(1)-C(1)	159.5(2)	O(1)-Ir(1)-C(2)	121.3(2)
O(1)-Ir(1)-C(3)	103.6(2)	O(1)-Ir(1)-C(4)	117.5(2)
O(1)-Ir(1)-C(5)	154.1(2)	O(2)-Ir(1)-O(3)	72.8(1)
O(2)-Ir(1)-C(1)	105.7(2)	O(2)-Ir(1)-C(2)	107.0(2)
O(2)-Ir(1)-C(3)	137.6(2)	O(2)-Ir(1)-C(4)	172.1(2)
O(2)-Ir(1)-C(5)	134.8(2)	O(3)-Ir(1)-C(1)	123.7(2)
O(3)-Ir(1)-C(2)	163.2(2)	O(3)-Ir(1)-C(3)	148.0(2)
O(3)-Ir(1)-C(4)	112.0(2)	O(3)-Ir(1)-C(5)	101.4(2)
O(1)-Ir(2)-O(2)	70.0(1)	O(1)-Ir(2)-O(3)	75.4(1)
O(1)-Ir(2)-C(6)	106.3(2)	O(1)-Ir(2)-C(7)	135.8(2)
O(1)-Ir(2)-C(8)	171.4(2)	O(1)-Ir(2)-C(9)	135.0(2)
O(1)-Ir(2)-C(10)	105.3(2)	O(2)-Ir(2)-O(3)	73.6(1)

### 3. 3. 2 [(Cp^py)Ir<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> {2•(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}のpHに依存した構造変化

図 3-4 に、錯体 2•(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の pH に依存する <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化を、図 3-5 に錯体 2•(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の pH 滴定をそれぞれ示す。図 3-4 より、錯体 2•(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を水に溶かしたとき(10 mM)の溶液の pH は 3.0 を示す。0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより溶液の pH を上げていくと、pH 4.5 で錯体 2 はヒドロキソ錯体[ {(Cp^py)Ir<sup>III</sup> }<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (5) に変化し、さらに、pH 9.2 で錯体 5 はヒドロキソ錯体[ {(Cp^py)Ir<sup>III</sup> }<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (6) に変化する (式 3-2)。また、pH 12 の錯体 6 の溶液に 0.1 M の過塩素酸水溶液を加えて pH を下げていくと、pH 9.2 で錯体 6 は錯体 5 に変化し、さらに、pH 4.5 で錯体 2 に変化する。つまり、この pH に依存した構造変化は可逆である。図 3-4-1 に pH 3.1、6.5、及び 12 における錯体 2、5、及び 6 の <sup>1</sup>H NMR スペクトルをそれぞれ示す。



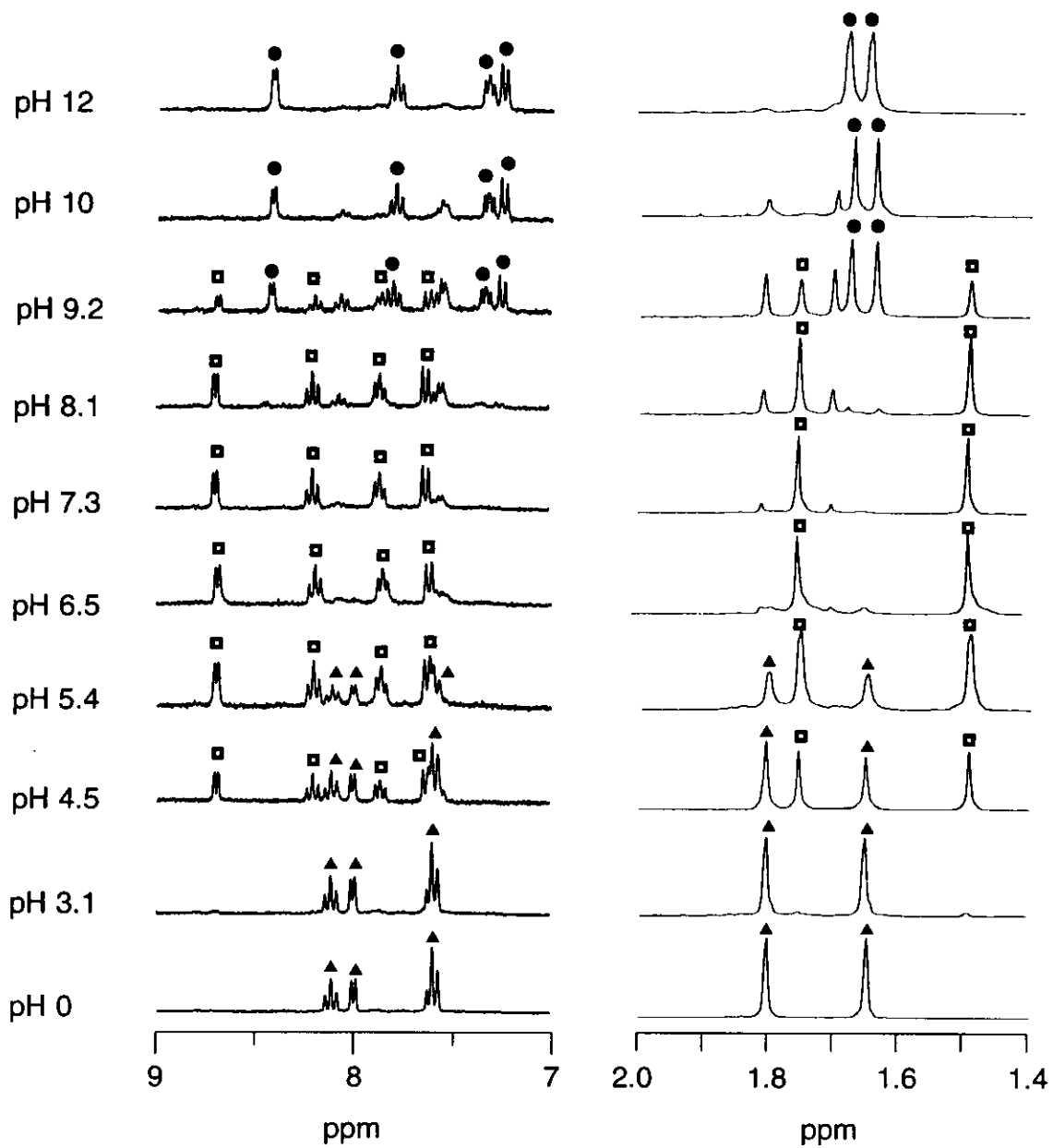


図 3-4. 錯体 2、5、6 の pH に依存した  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化

▲ : 錯体 2、□ : 錯体 5、● : 錯体 6

測定条件 : 錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  (10  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  (1 mL)、25  $^\circ\text{C}$ 。

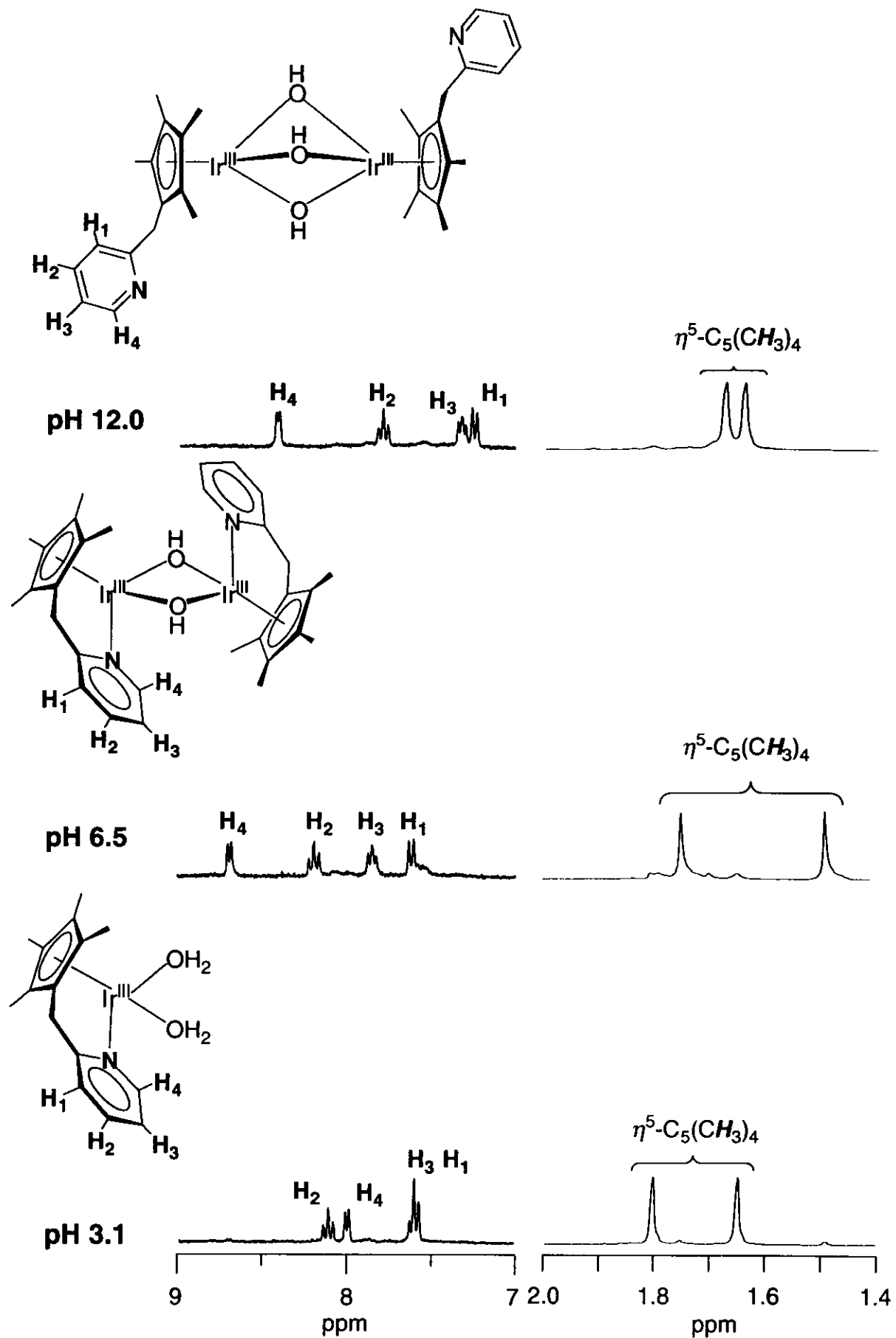


図 3-4-1. 錯体 2、5、6 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

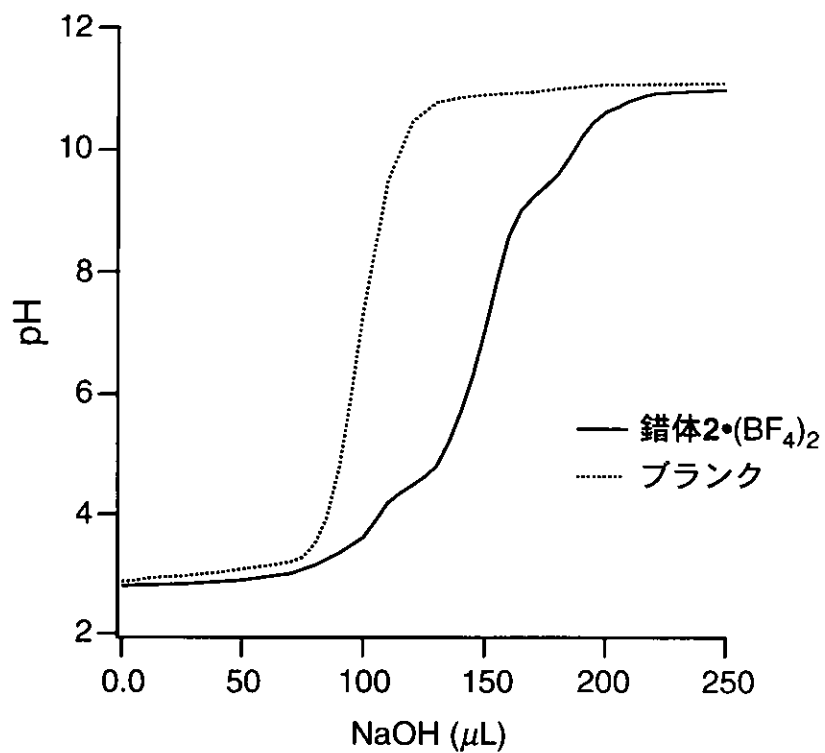


図 3-5. 錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の pH 滴定

実線：錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  (1 mM) の 0.001 M の過塩素水溶液(1 mL)に、0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えて滴定した。

点線：0.001 M の過塩素水溶液(1 mL)に 0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えて滴定した。

### 3. 4 まとめ

新規に設計した  $H(Cp^*py)$  は、2-ピコリン、LDA、2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテノン、及び *p*-トルエンスルホン酸カリウム塩から合成した。アクア錯体  $[(Cp^*py)Ir^{III}(H_2O)_2](BF_4)_2 \cdot 2(BF_4)_2$  の合成前駆体である  $[(Cp^*py)Ir^{III}Cl_2]$  は  $H(Cp^*py)$  と  $[Ir^{III}Cl_3 \cdot (H_2O)_3]$  から合成した。  $[(Cp^*py)Ir^{III}Cl_2]$  の結晶構造は X 線解析より明らかにした。  $[(Cp^*py)Ir^{III}Cl_2]$  は、 $Cp^*$  配位子、ピリジン配位子、及び 2 つの塩素配位子からなるピアノ椅子型 8 面体構造である。  $[(Cp^*py)Ir^{III}Cl_2]$  と  $AgBF_4$  より錯体  $2 \cdot (BF_4)_2$  を得た。錯体 2 の pH に依存した構造変化を調べるために  $^1H$  NMR 測定及び pH 滴定を行った。その結果、錯体 2 は pH 4.5 の時にヒドロキソ錯体  $\{[(Cp^*py)Ir^{III}]_2(\mu-OH)_3\}^+$  (5) に、pH 9.2 の時にヒドロキソ錯体  $\{[(Cp^*py)Ir^{III}]_2(\mu-OH)_3\}^+$  (6) に変化することを明らかにした。また、この pH に依存した構造変化は可逆である。これらのヒドロキソ錯体  $\{5 \cdot (BF_4)_2$  及び  $6 \cdot BF_4(H_2O)_3\}$  の結晶構造は X 線解析より明らかにした。



## 第4章

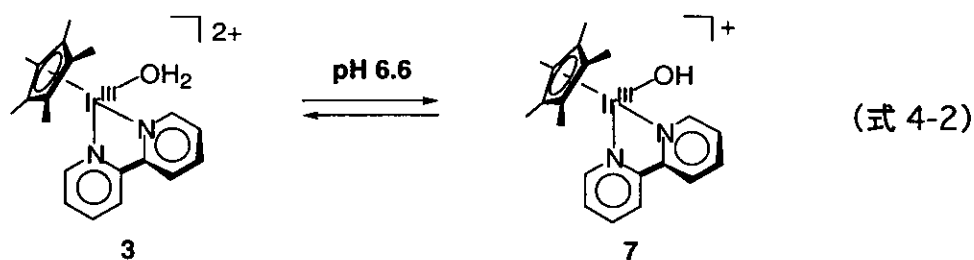
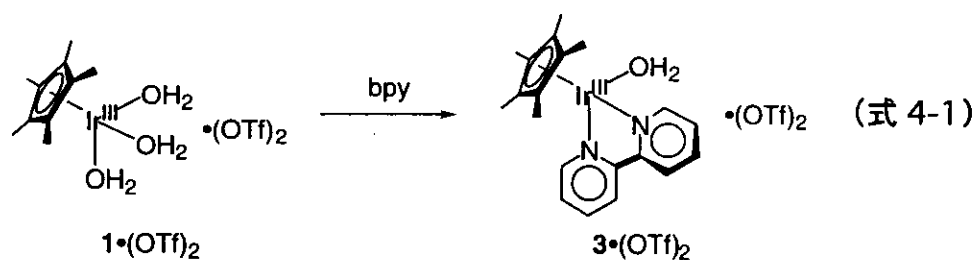
アクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2 \cdot 3 \cdot (\text{OTf})_2$ の合成と構造

第3、4、及び5章の内容は、*Organometallics* 出版中。

Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, Yuichi Kaneko, and Yoshihito Watanabe

#### 4. 1 はじめに

本章では、Cp\*配位子及びビピリジン配位子(bpy)を持つアクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  {  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  }の合成(式 4-1)、構造、及びpHに依存した構造変化(式 4-2)について述べる。



#### 4. 2 実験

##### 4. 2. 1 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ { $3 \cdot (\text{OTf})_2$ }の合成

$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OTf})_2$  (2.0 g、3 mmol)の水溶液(20 mL)に bpy (Aldrich Chemicals Co., 0.47 g、3 mmol)を加えてアルゴン雰囲気下、室温で6時間攪拌した。反応終了後、減圧下で水を除去して空气中で安定な黄色固体の  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  を得た。

---

錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  の収率 : 100% ( $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OTf})_2$  を基準)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , ref: TSP, pD 3.4, 25 °C):  $\delta$  1.69 {s, 15H;  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 7.91 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2H, H-5,5'), 8.36 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-4,4'), 8.57 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-3,3') and 9.14 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H, H-6,6').  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , ref: TSP, pD 3.4, 25 °C):  $\delta$  10.6 {s,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 92.2 {s,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 127.2 (s, C-3,3'), 132.1 (s, C-5,5'), 144.5 (s, C-4,4'), 154.4 (s, C-6,6'), and 158.9 (s, C-2,2'). 元素分析  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ :  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{r}_1\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 、理論値 C, 32.31; H, 3.33; N, 3.43、測定値 C, 32.54; H, 3.21; N, 3.56.

---

#### 4. 2. 2 錯体 $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$ の X 線構造解析

錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  の水溶液 (pH 3.2) を室温でゆっくり濃縮することにより、 $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  の空气中で安定な角柱の黄色結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラーに入れて X 線構造解析に用いた。表 4-1 に X 線構造解析の測定及び解析の条件を示す。

#### 4. 2. 3 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2 \{7 \cdot \text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ の X 線構造解析

錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  の水溶液に 0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 10 に調製し、この溶液を室温でゆっくり濃縮することにより、錯体  $7 \cdot \text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$  の空气中で安定な角柱の黄色結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラーに入れて X 線構造解析に用いた。表 4-2 に X 線構造解析の測定及び解析の条件を示す。

表 4-1. 錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  の X 線構造解析における測定及び解析の条件

錯体	$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$
組成式	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{IrN}_2\text{O}_8\text{S}_2$
測定装置	理学 / MSC Mercury CCD
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X線の種類 (波長, $\lambda$ / Å)	Mo $K_\alpha$ (0.7107)
モノクロメーター	グラフィイト
検出器の大きさ / mm	70 × 70
測定枚数	476
$\omega$ の範囲 $\chi = 45.0, \phi = 0.0$ / deg $\chi = 45.0, \phi = 90.0$ / deg	-80.0 — 100.0 -80.0 — -22.0
露光速度 / sec deg <sup>-1</sup>	10.0
検出器の振り角 / deg	9.99
結晶から検出器までの距離 / mm	35.00
$2\theta_{\text{max}}$ / deg	55.0
測定温度 / °C	-180.0
コリメーターの直径 / mm	0.5
$h, k, l$ の測定範囲	$-16 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 17, -14 \leq l \leq 18$
測定反射数	19714
独立反射数	6367 ( $R_{\text{int}} = 0.019$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	REQAB プログラム <sup>241</sup>
透過因子	0.1068 — 0.2166
構造解析法	直接法 (SHELXS-97)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小 2 乗の用いた関数	$\Sigma \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小 2 乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$p$ 因子	0.0200
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	X, Y, Z 座標と温度因子とも最小 2 乗した

表 4-2. 錯体  $7 \cdot \text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$  の X 線構造解析における測定及び解析の条件

錯体名	$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$
組成式	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{O}_6\text{S}$
測定装置	理学 / MSC Mercury CCD
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X線の種類 (波長, $\lambda$ / Å)	Mo $K_\alpha$ (0.7107)
モノクロメーター	グラフィイト
検出器の大きさ / mm	70 × 70
測定枚数	720
$\omega$ の範囲 $\chi = 45.0, \phi = 0.0$ / deg $\chi = 45.0, \phi = 90.0$ / deg	-80.0 — 100.0 -80.0 — 100.0
露光速度 / sec deg <sup>-1</sup>	12.0
検出器の振り角 / deg	9.99
結晶から検出器までの距離 / mm	35.02
$2\theta_{\text{max}}$ / deg	55.0
測定温度 / °C	-150.0
コリメーターの直径 / mm	0.5
$h, k, l$ の測定範囲	$-14 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$
測定反射数	26471
独立反射数	5572 ( $R_{\text{int}} = 0.027$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	REQAB プログラム <sup>241</sup>
透過因子	0.2031—0.4320
構造解析法	直接法 (SHELXS-97)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小 2 乗の用いた関数	$\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小 2 乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$\rho$ 因子	0.0100
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	X, Y, Z 座標と温度因子とも最小 2 乗した

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 錯体 3 ·(OTf)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)、7 ·OTf(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の構造

錯体 3 ·(OTf)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)の結晶構造を図 4-1 に示す (結晶水及び OTf は除く)。X線測定結果、結合距離、及び結合角を表 4-3、4-4、及び 4-5 にそれぞれ示す。錯体 3 は Cp\*配位子、bpy 配位子、及びアクア配位子からなるピアノ椅子型八面体構造である。主な結合の結合距離を比較すると、Ir—O 結合 {2.154(2) Å} は、Ir—N 結合 {2.084(2)、2.103(2) Å} とほぼ同じである。錯体 3 の Ir—O 結合は、錯体 1 の Ir—O 結合 {2.119(4)、2.145(4)、2.144(4) Å} とほぼ同じである。Cp\*平面とイリジウム原子の距離は 1.783 Å である。O-Ir-N1、N1-Ir-N2、及び N2-Ir-O の結合角は、それぞれ 81.16(9)、77.01(9)、及び 80.59(9)° である。

錯体 7 ·OTf(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結晶構造を図 4-2 に示す (結晶水及び OTf は除く)。X線測定結果、結合距離、及び結合角を表 4-6、4-7、及び 4-8 に示す。錯体 7 は、Cp\*配位子、bpy 配位子、及びヒドロキソ配位子からなるピアノ椅子型八面体構造である。主な結合の結合距離を比較すると、錯体 7 の Ir—O 結合距離 {2.066(2) Å} は錯体 3 の Ir—O 結合距離 {2.154(2) Å} より短い。Ir—O、Ir—N1、及び Ir—N2 結合距離は、2.066(2)、2.098(4)、及び 2.084(4) Å とほぼ同じである。Cp\*平面とイリジウム原子の距離は 1.7976 Å であり、錯体 3 の場合 (1.783 Å) とほぼ同じである。O-Ir-N1、N1-Ir-N2、及び N2-Ir-O の結合角は、それぞれ 82.2(1)、76.8(1)、及び 80.3(1)° である。

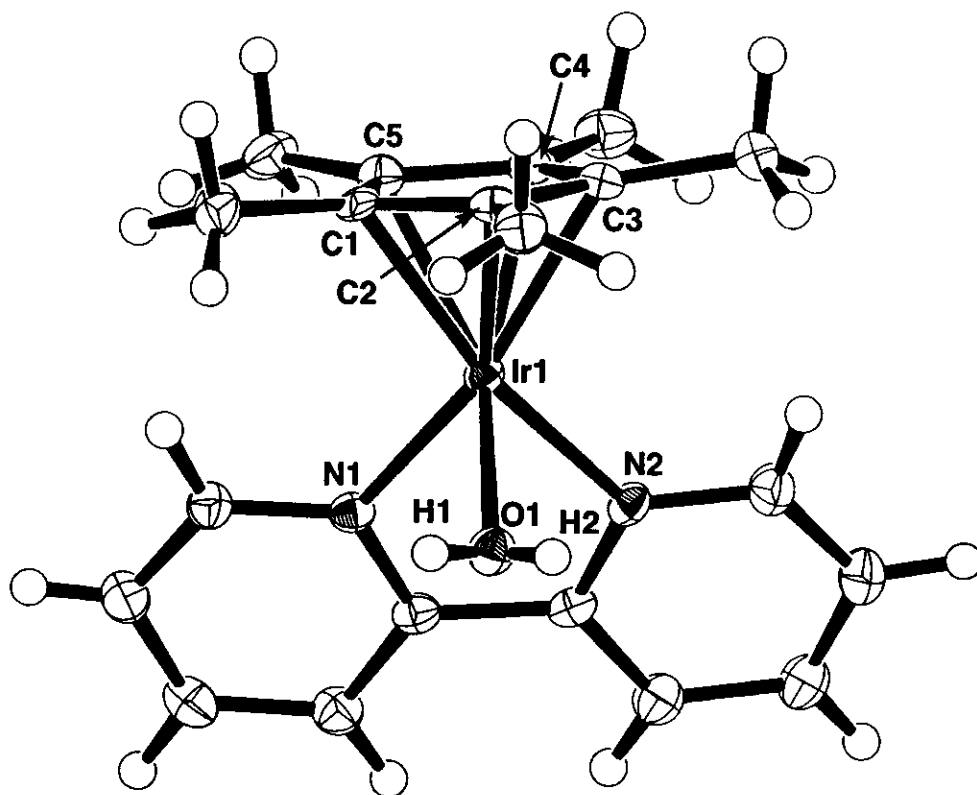


図 4-1. 錯体3の結晶構造

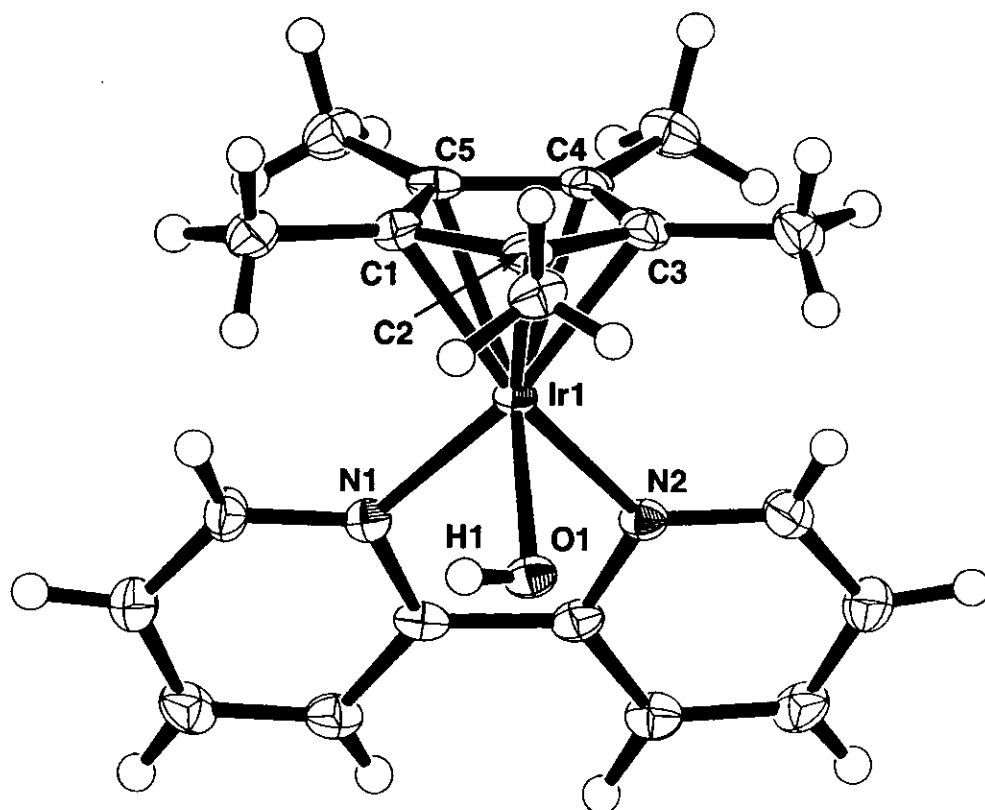


図 4-2. 錯体7の結晶構造

表 4-3. 錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  の X 線測定結果

錯体	$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$
組成式	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{IrN}_2\text{O}_8\text{S}_2$
分子量	817.79
結晶の色、形	黄色、角柱
結晶の大きさ / mm	$0.40 \times 0.40 \times 0.30$
晶系	単斜
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数	11863
格子定数 a / Å b / Å c / Å $\beta$ / deg V / Å <sup>3</sup>	12.4763(8) 15.673(2) 14.2297(2) 97.8997(5) 2756.0(3)
空間群 (番号)	$P2_1/c$ (No. 14)
Z (単位格子中の構造単位の数)	4
密度 (計算値) / g cm <sup>-3</sup>	1.971
$F_{000}$	1600.00
線吸収係数: $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ / cm <sup>-1</sup>	50.99
観測した反射数 ( $2\theta < 54.97^\circ$ )	6148
変数の数	451
観測した反射数と変数の比	13.63
$R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.035
$R_w = [(\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2)]^{1/2}$	0.051
$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o  \{I > 2.0\sigma(I)\}$	0.022
R1 を求めるのに用いた反射数	5279
GOF $S = [\Sigma w ( F_o  -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ , ( $N_o$ = 観測値, $N_v$ = 変数値)	1.15
最小 2 乗法最終サイクルでの変数の変位置と標準偏差の比	0.001
最終の D 合成での最大値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	2.01
最終の D 合成での最小値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1.18



表 4-4. 錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  の結合距離

結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—O(1)	2.154(2)	Ir(1)—N(1)	2.084(2)
Ir(1)—N(2)	2.103(2)	Ir(1)—C(1)	2.154(3)
Ir(1)—C(2)	2.177(3)	Ir(1)—C(3)	2.180(3)
Ir(1)—C(4)	2.144(3)	Ir(1)—C(5)	2.158(3)
O(1)—H(1)	0.81(4)	O(1)—H(2)	0.66(4)

表 4-5. 錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  の結合角

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
O(1)-Ir(1)-N(1)	81.16(9)	O(1)-Ir(1)-N(2)	80.59(9)
O(1)-Ir(1)-C(1)	110.2(1)	O(1)-Ir(1)-C(2)	97.75(10)
O(1)-Ir(1)-C(3)	118.75(10)	O(1)-Ir(1)-C(4)	157.8(1)
O(1)-Ir(1)-C(5)	147.3(1)	N(1)-Ir(1)-N(2)	77.01(9)
N(1)-Ir(1)-C(1)	109.32(10)	N(1)-Ir(1)-C(2)	145.6(1)
N(1)-Ir(1)-C(3)	160.1(1)	N(1)-Ir(1)-C(4)	121.0(1)
N(1)-Ir(1)-C(5)	98.0(1)	N(2)-Ir(1)-C(1)	167.9(1)
N(2)-Ir(1)-C(2)	137.0(1)	N(2)-Ir(1)-C(3)	105.6(1)
N(2)-Ir(1)-C(4)	102.3(1)	N(2)-Ir(1)-C(5)	131.4(1)
C(1)-Ir(1)-C(2)	38.6(1)	C(1)-Ir(1)-C(3)	64.9(1)
C(1)-Ir(1)-C(4)	65.7(1)	C(1)-Ir(1)-C(5)	39.0(1)
C(2)-Ir(1)-C(3)	38.2(1)	C(2)-Ir(1)-C(4)	65.0(1)
C(2)-Ir(1)-C(5)	64.7(1)	C(3)-Ir(1)-C(4)	39.1(1)
C(3)-Ir(1)-C(5)	65.1(1)	C(4)-Ir(1)-C(5)	39.2(1)
Ir(1)-O(1)-H(1)	116(2)	Ir(1)-O(1)-H(2)	113(3)
H(1)-O(1)-H(2)	105(4)		

表 4-6. 錯体  $7 \cdot \text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$  の X 線測定結果

錯体	$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$
組成式	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{O}_6\text{S}$
分子量	685.74
結晶の色、形	オレンジ色、角柱
結晶の大きさ / mm	0.30 × 0.30 × 0.15
晶系	単斜
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数	7378
格子定数 a / Å b / Å c / Å β / deg V / Å <sup>3</sup>	11.222(2) 13.379(1) 16.4355(5) 95.3476(8) 2456.9(5)
空間群 (番号)	$P2_1/c$ (No. 14)
Z (単位格子中の構造単位の数)	4
密度 (計算値) / g cm <sup>-3</sup>	1.854
$F_{000}$	1344.00
線吸収係数: $\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	55.96
観測した反射数 ( $2\theta < 54.97^\circ$ )	5572
変数の数	391
観測した反射数と変数の比	14.25
$R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.037
$R_w = [(\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2)]^{1/2}$	0.056
$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o  \{I > 2.0\sigma(I)\}$	0.022
R1 を求めるのに用いた反射数	3686
GOF $S = [\Sigma w ( F_o  -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ , ( $N_o =$ 観測値, $N_v =$ 変数値)	1.01
最小 2 乗法最終サイクルでの変数の変位置と標準偏差の比	0.002
最終の D 合成での最大値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	3.12
最終の D 合成での最小値 / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1.84

表 4-7. 錯体 7·OTf(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結合距離

結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—O(1)	2.066(2)	Ir(1)—N(1)	2.098(4)
Ir(1)—N(2)	2.084(4)	Ir(1)—C(1)	2.177(4)
Ir(1)—C(2)	2.165(4)	Ir(1)—C(3)	2.188(3)
Ir(1)—C(4)	2.159(4)	Ir(1)—C(5)	2.173(4)
O(1)—H(1)	0.73(5)		

表 4-8. 錯体 7·OTf(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の結合角

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
O(1)-Ir(1)-N(1)	82.2(1)	O(1)-Ir(1)-N(2)	80.3(1)
O(1)-Ir(1)-C(1)	151.4(1)	O(1)-Ir(1)-C(2)	112.4(2)
O(1)-Ir(1)-C(3)	94.0(1)	O(1)-Ir(1)-C(4)	111.0(2)
O(1)-Ir(1)-C(5)	149.4(1)	N(1)-Ir(1)-N(2)	76.8(1)
N(1)-Ir(1)-C(1)	102.2(2)	N(1)-Ir(1)-C(2)	107.7(1)
N(1)-Ir(1)-C(3)	140.9(1)	N(1)-Ir(1)-C(4)	166.5(2)
N(1)-Ir(1)-C(5)	128.4(2)	N(2)-Ir(1)-C(1)	128.2(2)
N(2)-Ir(1)-C(2)	166.8(2)	N(2)-Ir(1)-C(3)	141.2(1)
N(2)-Ir(1)-C(4)	107.8(1)	N(2)-Ir(1)-C(5)	102.4(2)
C(1)-Ir(1)-C(2)	39.2(2)	C(1)-Ir(1)-C(3)	64.6(1)
C(1)-Ir(1)-C(4)	64.8(2)	C(1)-Ir(1)-C(5)	38.2(1)
C(2)-Ir(1)-C(3)	38.5(2)	C(2)-Ir(1)-C(4)	65.1(1)
C(2)-Ir(1)-C(5)	64.9(2)	C(3)-Ir(1)-C(4)	38.7(2)
C(3)-Ir(1)-C(5)	64.5(2)	C(4)-Ir(1)-C(5)	38.8(2)
Ir(1)-O(1)-H(1)	103(3)		

#### 4. 3. 2 錯体 3 の pH に依存した構造変化

錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を水に溶かしたとき (1 mM) の溶液の pH は 3.2 を示す。pH 滴定 (図 4-3) の結果より、錯体 3 のアクア配位子の  $\text{p}K_a$  を 6.6 と決定した (式 4-3)。

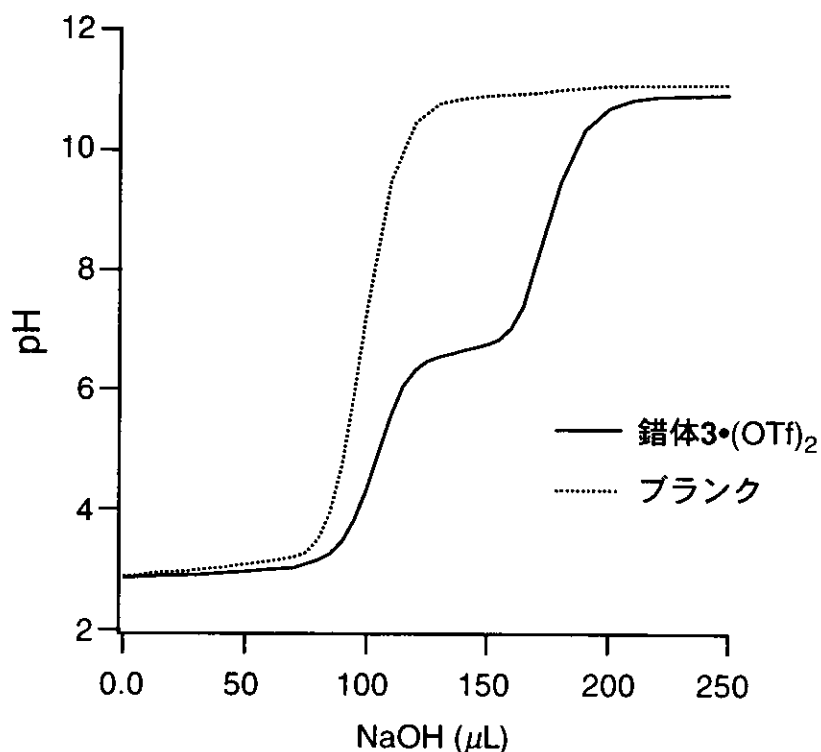
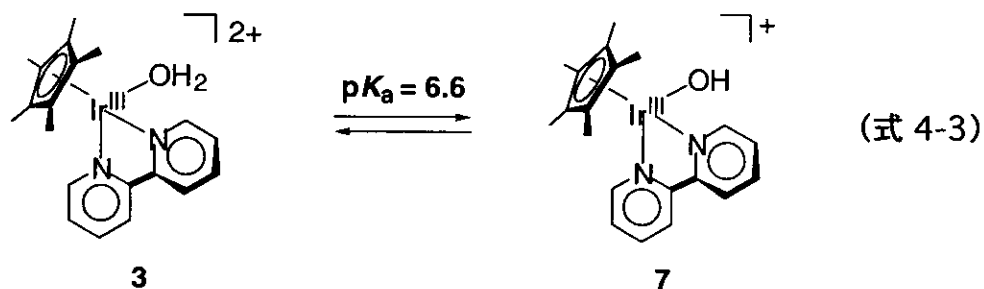


図 4-3. 錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  の pH 滴定

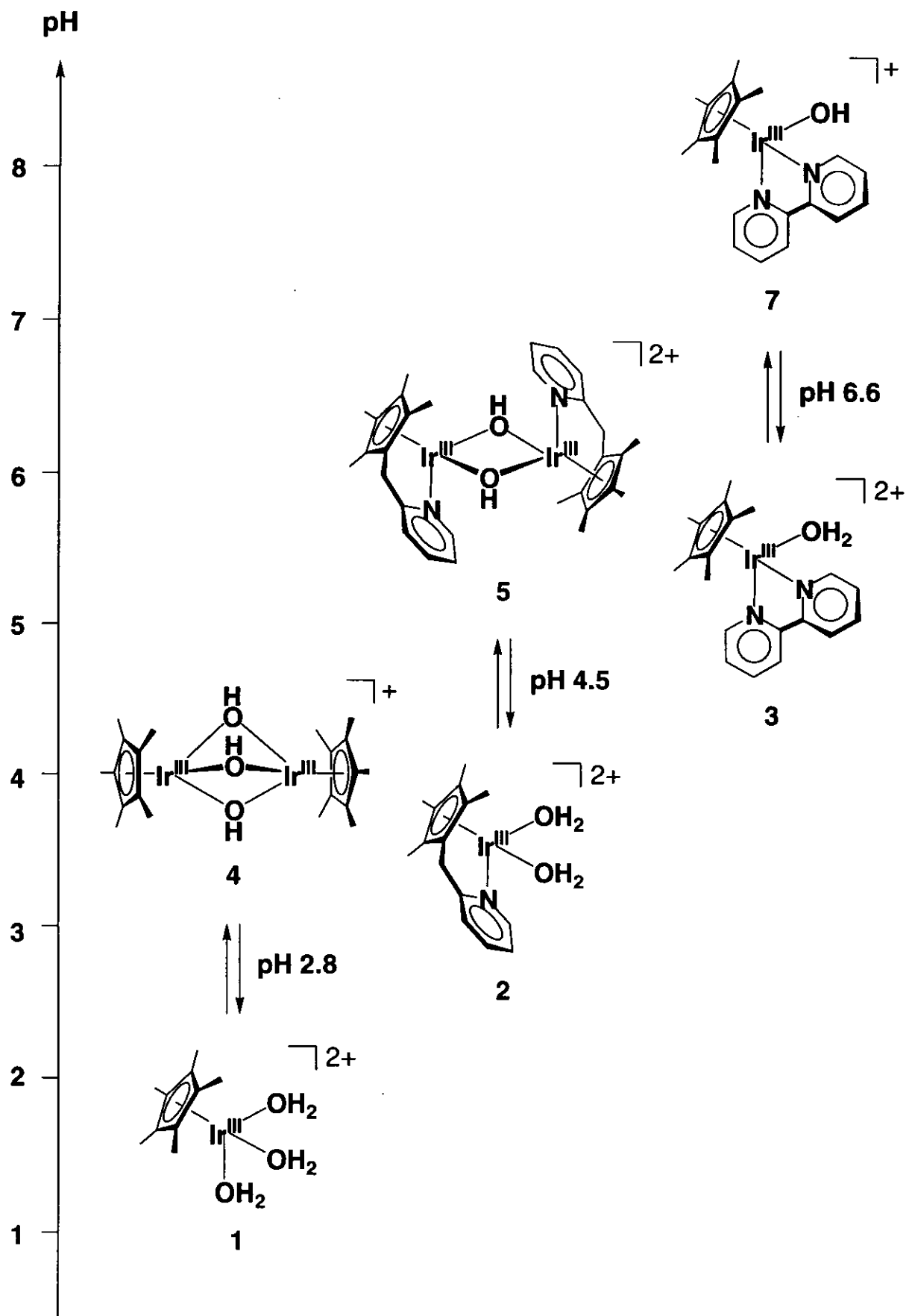
実線：錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  (1 mM) の 0.001 M の過塩素酸水溶液 (1 mL) に、0.001 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えて滴定した。

点線：0.001 M の過塩素酸水溶液 (1 mL) に 0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えて滴定した。

#### 4. 4 まとめ

アクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2 \cdot 3 \cdot (\text{OTf})_2$  はアクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OTf})_2 \cdot 1 \cdot (\text{OTf})_2$  と bpy より合成した。錯体 3 のアクア配位子の  $pK_a$  は、pH 滴定より 6.6 と決定した。また、アクア錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  及びヒドロキソ錯体  $7 \cdot \text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$  の結晶構造を X 線解析より明らかにした。Ir—O 結合距離は、ヒドロキソ錯体 7 {2.066(2) Å} の方がアクア錯体 3 {2.154(2) Å} より短い。

第 2、3、及び 4 章の結果よりアクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1)、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (2)、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (3) は、pH 2.8、4.5、及び 6.6 でそれぞれ対応するヒドロキソ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4)、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  (5)、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$  (7) に変化する (スキーム 4-1)。アクア錯体からヒドロキソ錯体に変化する pH は  $1 < 2 < 3$  の順で高くなる。このような順番になる理由は次の様に考えられる。電子供与性基であるピリジンやピピリジン配位子の錯体 1 への導入により中心金属であるイリジウムイオンのルイス酸性は  $1 > 2 > 3$  の順に高くなる。そのため、アクア配位子の  $pK_a$  は  $1 < 2 < 3$  の順で高くなり、アクア錯体からヒドロキソ錯体に変化する pH も  $1 < 2 < 3$  の順で高くなる。



スキーム 4-1

## 第5章

錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とする水素移動型還元反応

第3、4、及び5章の内容は、*Organometallics* 出版中。

Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, Yuichi Kaneko, and Yoshihito Watanabe

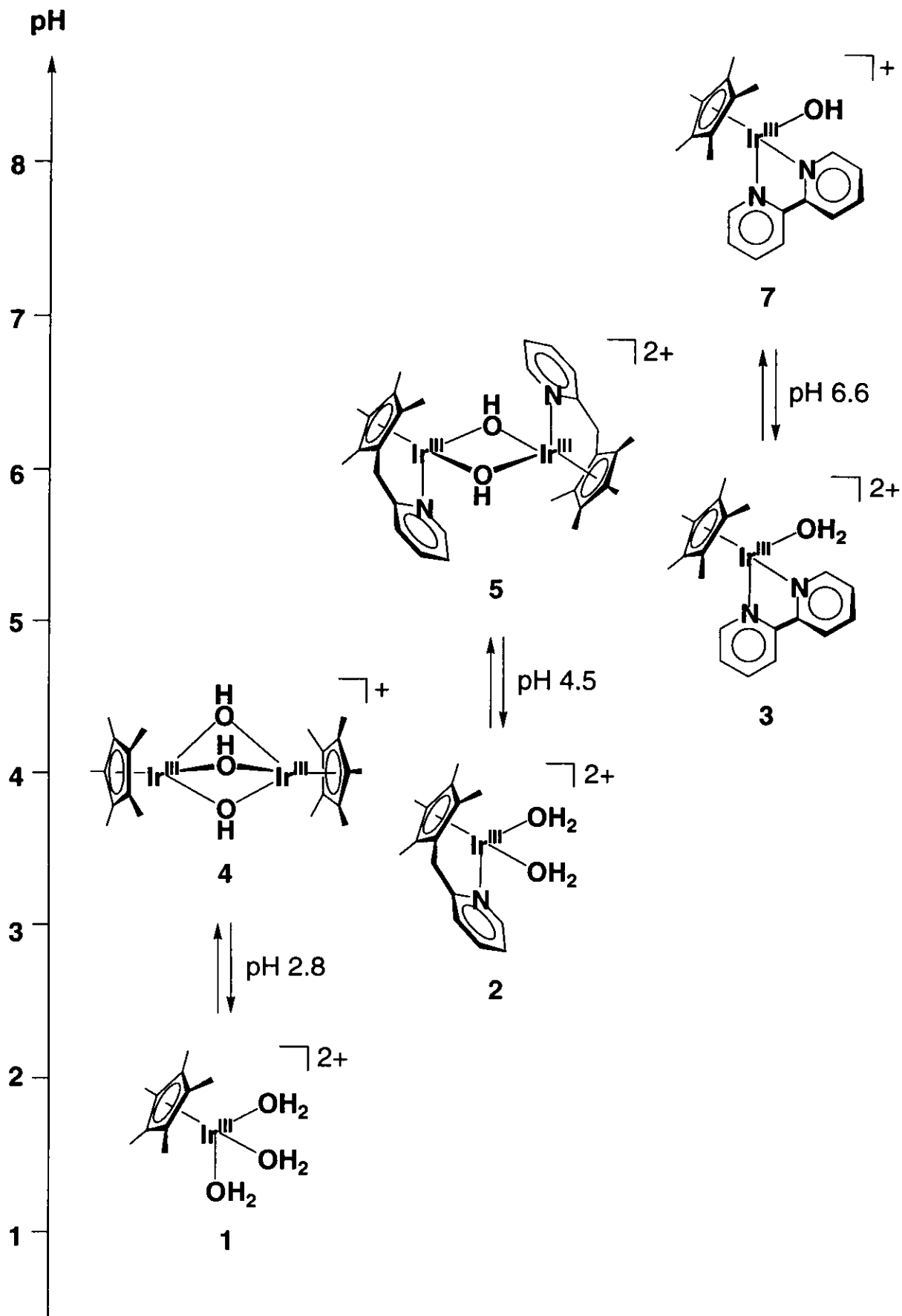
## 5. 1 はじめに

アクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1)、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (2)、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (3)は、pH 2.8、4.5、及び6.6で、それぞれ対応するヒドロキソ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4)、 $[\{(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  (5)、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$  (7)に変化する(スキーム 5-1)。ここで大切なことは、

「本論文で述べる種々の還元反応において、アクア錯体1、2、3は触媒前駆体として働くが、ヒドロキソ錯体4、5、7は触媒不活性である」ということである。本章では錯体1・ $\text{SO}_4$ 、2・ $(\text{BF}_4)_2$ 、3・ $(\text{OTf})_2$ を触媒前駆体とし、ギ酸イオン( $\text{HCOO}^-$ )を水素源とする水素移動型還元反応、還元的アミノ化反応、及び脱ハロゲン化反応について述べる。また、pHに依存した触媒活性を以下の観点から考察する。

- (1) 触媒前駆体であるアクア錯体1、2、3のpHに依存した脱プロトン化。
- (2) 水素源であるギ酸イオンのプロトン化( $\text{HCOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$ )。
- (3) pHに依存した触媒活性種の生成。
- (4) 触媒活性種の構造。





スキーム 5-1

## 5. 2 実験

全ての操作及び反応はアルゴン雰囲気下で行った。ギ酸塩（和光純薬、特級試薬）、基質（和光純薬、特級試薬）、 $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (Aldrich Chemicals Co.)、及び結晶化に用いた溶媒は、特に精製操作を行わずに用いた。

### 5. 2. 1 反応の条件

反応の触媒活性及びpH依存性は、以下に定義する TOF を用いて考察する。

TOF : (生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  のモル数) / 1 h

#### 5. 2. 1. 1 カルボニル化合物の水素移動型還元反応

錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $1 \mu\text{mol}$ )の水溶液(1 mL)に基質( $10 \mu\text{mol}$ )を加え、0.1 M 過塩素酸水溶液及び 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを調製した。この反応溶液にギ酸ナトリウム( $10\text{-}50 \mu\text{mol}$ )を加えて25 °Cで攪拌した。 $^1\text{H NMR}$ より TOF を算出した。

#### 5. 2. 1. 2 カルボニル化合物の還元的アミノ化反応

錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $1 \mu\text{mol}$ )の水溶液(1 mL)に基質( $10 \mu\text{mol}$ )を加え、0.1 M 過塩素酸水溶液及び 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを調製した。この反応溶液にギ酸アンモニウム( $10\text{-}50 \mu\text{mol}$ )を加えて25 °Cで攪拌した。 $^1\text{H NMR}$ より TOF を算出した。

#### 5. 2. 1. 3 ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化反応

錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $1 \mu\text{mol}$ )の水溶液(1 mL)に基質( $10 \mu\text{mol}$ )を加え、0.1 M 過塩素酸水溶液及び 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを調製した。この反応溶液にギ酸ナトリウム( $10\text{-}50 \mu\text{mol}$ )を加えて25 °Cで攪拌した。 $^1\text{H NMR}$ より TOF を算出した。

5. 2. 2 ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]\text{PF}_6$  ( $\mathbf{8} \cdot \text{PF}_6$ )の合成  
ギ酸ナトリウム(13.6 mg、0.2 mmol)の水溶液(5 mL)に錯体  $\mathbf{1} \cdot \text{SO}_4$  (95.5 mg、0.2 mmol)を加え、0.1 M 過塩素酸水溶液を用いてpHを2.8に調整して室温で1時間攪拌した。反応溶液に $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (16.3 mg、0.1 mmol)を加えると黄色の固体が沈殿した。この固体をメンブラン(ADVANTEC、H100A025A)で濾取し、減圧下で乾燥して空気中で安定な黄色固体の $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]\text{PF}_6$ を得た。

---

錯体  $\mathbf{8} \cdot \text{PF}_6$  の収率 : 24% (錯体  $\mathbf{1} \cdot \text{SO}_4$  を基準)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 23 °C, ref: DSS, pD 3.2):  $\delta$  -9.91 (s, 1H, Ir-H), 1.91 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ ), 6.71 (s, 1H, HCOO).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 23 °C, ref: TMS):  $\delta$  -10.5 (s, 1H, Ir-H), 1.6 (br, OH), 1.93 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ ), 6.63 (s, 1H, HCOO).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 23 °C, ref: DSS, pD 3.2):  $\delta$  11.68 {s,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 90.46 {s,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 177.25 (HCOO).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 23 °C, ref: TMS):  $\delta$  9.63 {s,  $\eta\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 87.20 {s,  $\eta\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 173.47 (s, HCOO). 元素分析  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{Ir}_2\text{O}_3\text{P}_1$ 、理論値 C, 29.23, H, 3.85、測定値 C, 29.53, H, 3.94.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\mu\text{-HCOO}$ , 1342.4, 1556.4.

---

### 5. 2. 3 錯体 $\mathbf{8} \cdot \text{PF}_6$ のX線構造解析

錯体  $\mathbf{8} \cdot \text{PF}_6$  のメタノール-エーテル混合溶液を室温でゆっくり濃縮することで空気中で安定な角柱のオレンジ色の錯体  $\mathbf{8} \cdot \text{PF}_6$  の結晶を得た。得られた結晶を内径 0.5 mm のガラスキャピラリーに入れてX線構造解析に用いた。表 5-1 にX線構造解析の測定及び解析の条件を示す。

表 5-1. 錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の X 線構造解析における測定及び解析の条件

錯体	$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]\text{PF}_6$
組成式	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{Ir}_2\text{O}_3\text{P}$
測定装置	理学 / MSC Mercury CCD
電圧 / kV、電流 / mA	50、40
X線の種類 (波長, $\lambda$ / Å)	Mo $K_\alpha$ (0.7107)
モノクロメーター	グラファイト
検出器の大きさ / mm	70 × 70
測定枚数	480
$\omega$ の範囲 $\chi = 45.0, \phi = 0.0$ / deg $\chi = 45.0, \phi = 90.0$ / deg	-80.0 — 100.0 -30.0 — 30.0
露光速度 / sec deg <sup>-1</sup>	20.0
検出器の振り角 / deg	10.02
結晶から検出器までの距離 / mm	35.01
$2\theta_{\text{max}}$ / deg	54.9
測定温度 / °C	-100.0
コリメーターの直径 / mm	0.5
$h, k, l$ の測定範囲	$-11 \leq h \leq 15, -12 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 21$
測定反射数	18815
独立反射数	5962 ( $R_{\text{int}} = 0.041$ )
消衰補正	なし
ローレンツ因子と偏光因子	補正した
吸収補正の方法	REQAB プログラム <sup>241</sup>
透過因子	0.0736—0.2125
構造解析法	直接法 (SIR-92)
精密の方法	完全マトリックス最小二乗法
最小 2 乗の用いた関数	$\Sigma \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
最小 2 乗の重み	$\omega = 1/[\sigma^2 (F_o^2)] = [\sigma_c^2 (F_o^2) + \{p (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3\}^2]^{-1}$
$\rho$ 因子	0.0200
非等方性の原子の種類	水素原子以外の全ての原子
水素原子の扱い	固定

## 5. 3 結果と考察

### 5. 3. 1 触媒前駆体

触媒前駆体であるアクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1)、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (2)、及び $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (3)は、スキーム 5-1 に示した様に、pH 2.8、4.5、及び 6.6 で、それぞれ触媒不活性なヒドロキソ錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4)、 $\{(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  (5)、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$  (7)に変化する。従って、触媒反応は、これらの pH より低い pH 領域で進行すると考えられる。

### 5. 3. 2 触媒活性種

#### 5. 3. 2. 1 ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]\text{PF}_6$ (8 · PF<sub>6</sub>)の生成と構造

基質が無い条件で、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 · SO<sub>4</sub>)と水素源であるギ酸塩（ギ酸ナトリウム又はギ酸アンモニウム）の反応を pH を変化させて <sup>1</sup>H NMR で追跡した。反応 5 時間後の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを図 5-1 に示す。その結果、いずれの水素源を用いても pH 2.8 の時に、1.92 ppm に新しいシグナルを観察した。このシグナルに対応する錯体は PF<sub>6</sub> の塩として単離し、X 線構造解析 (図 5-2)、<sup>1</sup>H NMR (図 5-3)、ESI マススペクトル (図 5-4)、及び赤外線吸収スペクトル分光法 (以下、IR と略) (図 5-5) により、2 核の  $\mu$ -ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]^+$  (8) と決定した。また、図 5-1 に示した様にヒドリド錯体 8 の収率は pH 2.8 のときに最も高くなる。その理由は以下の様に考えている。

- (1) pH 2.8 より高い pH 領域では、アクア錯体 1 は反応不活性なヒドロキソ錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4) になる。
- (2) pH 2.8 (ギ酸の pK<sub>a</sub> 値と一致) より低い pH 領域では、ギ酸イオンがプロトン化 ( $\text{HCOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$ ) されるためにギ酸イオンは、錯体に付加できない。

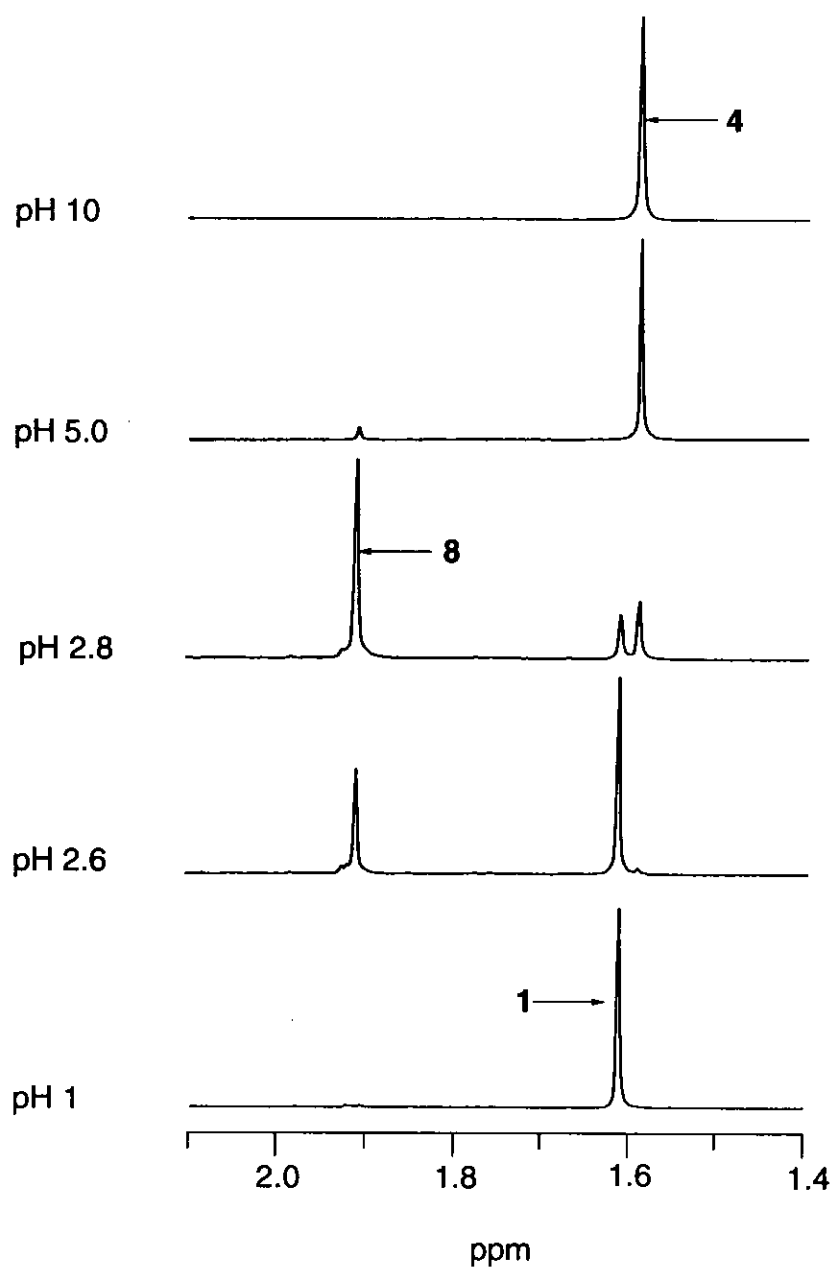


図 5-1. 錯体 8 の pH に依存した生成

反応条件：錯体 1·SO<sub>4</sub> (10 μmol)、ギ酸ナトリウム (10 μmol)、D<sub>2</sub>O (1 mL)、  
25 °C、5 時間。

図 5-2 に X 線解析により得られた錯体 8・PF<sub>6</sub> の結晶構造を示す(PF<sub>6</sub> は除く)。得られた X 線測定結果、結合距離、及び結合角を表 5-2、5-3、及び 5-4 に示す。錯体 8 は、ヒドリド配位子、ヒドロキソ配位子、及びギ酸イオンが架橋した 2 核錯体である。ヒドリド配位子とイリジウム原子の距離は、1.53(Ir1—H1)及び 1.51(Ir2—H1) Å である。このヒドリド配位子は 2 つの Cp\*配位子に覆われており、2 つの Cp\*平面の 2 面角は、62.5(8)° である。2 つのイリジウム原子間の距離は、2.7781(7) Å である。他の主な結合距離を比較すると、Ir1—O1、Ir1—O2、Ir2—O1、及び Ir2—O3 の結合距離は、2.10(1)、2.10(1)、2.101(10)、及び 2.114(10) Å でありほぼ同じである。

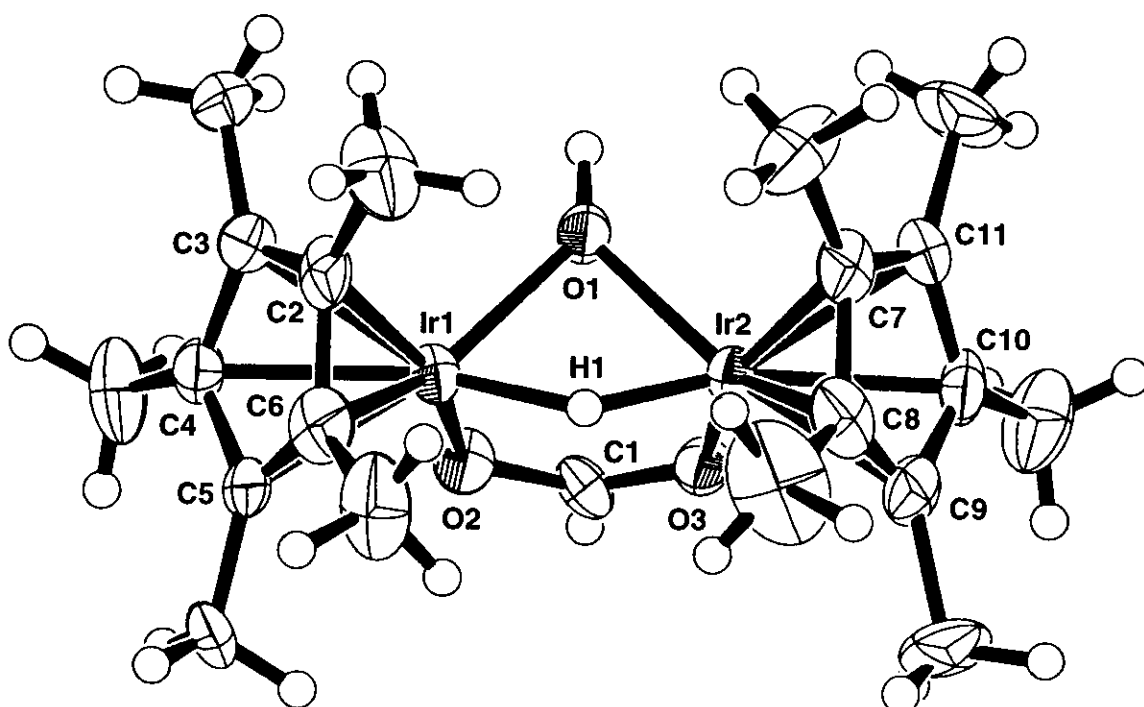


図 5-2. 錯体 8 の結晶構造

表 5-2. 錯体 8·PF<sub>6</sub> の X 線測定結果

錯体	$[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]\text{PF}_6$
組成式	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{Ir}_2\text{O}_3\text{P}$
分子量	862.89
結晶の色、形	オレンジ色、角柱
結晶の大きさ / mm	0.30 × 0.25 × 0.15
晶系	斜方
格子の形	単純格子
格子定数を決定するのに用いた反射の数	9985
格子定数	
$a / \text{Å}$	11.655(2)
$b / \text{Å}$	13.5242(5)
$c / \text{Å}$	16.5798(5)
$V / \text{Å}^3$	2613.3(4)
空間群 (番号)	$P2_12_12_1$ (No. 19)
Z (単位格子中の構造単位の数)	4
密度 (計算値) / $\text{g cm}^{-3}$	2.193
$F_{000}$	1624.00
線吸収係数: $\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	103.26
観測した反射数 ( $2\theta < 54.97^\circ$ )	3345
変数の数	295
観測した反射数と変数の比	11.34
$R = \Sigma (F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$	0.068
$R_w = \{[\Sigma \omega (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma \omega (F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.092
$R1 = \Sigma \{   F_o  -  F_c  \} / \Sigma  F_o  \{ I > 2.0\sigma(I) \}$	0.039
R1 を求めるのに用いた反射数	2533
GOF $S = [\Sigma \omega ( F_o  -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ , ( $N_o$ = 観測値, $N_v$ = 変数値)	0.93
最小 2 乗法最終サイクルでの変数の変位置と標準偏差の比	0.003
最終の D 合成での最大値 / $e^{-\text{Å}^{-3}}$	3.32
最終の D 合成での最小値 / $e^{-\text{Å}^{-3}}$	-1.47



表 5-3. 錯体 8·PF<sub>6</sub> の結合距離

結合	結合距離 (Å)	結合	結合距離 (Å)
Ir(1)—Ir(2)	2.7781(7)	Ir(1)—O(1)	2.10(1)
Ir(1)—O(2)	2.10(1)	Ir(1)—C(2)	2.12(1)
Ir(1)—C(3)	2.17(1)	Ir(1)—C(4)	2.19(1)
Ir(1)—C(5)	2.15(1)	Ir(1)—C(6)	2.14(1)
Ir(2)—O(1)	2.101(10)	Ir(2)—O(3)	2.114(10)
Ir(2)—C(7)	2.12(1)	Ir(2)—C(8)	2.13(1)
Ir(2)—C(9)	2.15(1)	Ir(2)—C(10)	2.16(1)
Ir(2)—C(11)	2.16(1)	Ir(1)—H(1)	1.53
Ir(2)—H(1)	1.51		

表 5-4. 錯体 8·PF<sub>6</sub> の結合角

結合角	角度 (°)	結合角	角度 (°)
Ir(2)-Ir(1)-O(1)	48.6(3)	Ir(2)-Ir(1)-O(2)	82.7(3)
Ir(2)-Ir(1)-C(2)	117.9(4)	Ir(2)-Ir(1)-C(3)	142.7(4)
Ir(2)-Ir(1)-C(4)	175.7(5)	Ir(2)-Ir(1)-C(5)	143.4(4)
Ir(2)-Ir(1)-C(6)	118.8(5)	O(2)-Ir(1)-C(2)	158.1(5)
O(2)-Ir(1)-C(3)	120.1(5)	O(2)-Ir(1)-C(4)	93.6(5)
O(2)-Ir(1)-C(5)	102.1(5)	O(2)-Ir(1)-C(6)	138.3(6)
Ir(1)-Ir(2)-O(1)	48.5(3)	Ir(1)-Ir(2)-O(3)	82.4(3)
Ir(1)-Ir(2)-C(7)	119.9(5)	Ir(1)-Ir(2)-C(8)	118.9(5)
Ir(1)-Ir(2)-C(9)	141.4(4)	Ir(1)-Ir(2)-C(10)	174.8(5)
Ir(1)-Ir(2)-C(11)	145.8(4)	O(3)-Ir(2)-C(7)	155.8(5)
O(3)-Ir(2)-C(8)	139.7(6)	O(3)-Ir(2)-C(9)	103.7(6)
O(3)-Ir(2)-C(10)	92.4(6)	O(3)-Ir(2)-C(11)	117.2(5)

図 5-3 に錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。ヒドリド配位子はマイナス 9.91 ppm に観測される。また、 $\text{Cp}^*$ 配位子のプロトンは 1.92 ppm、ギ酸イオンのプロトンは 6.71 ppm にそれぞれ観測される。

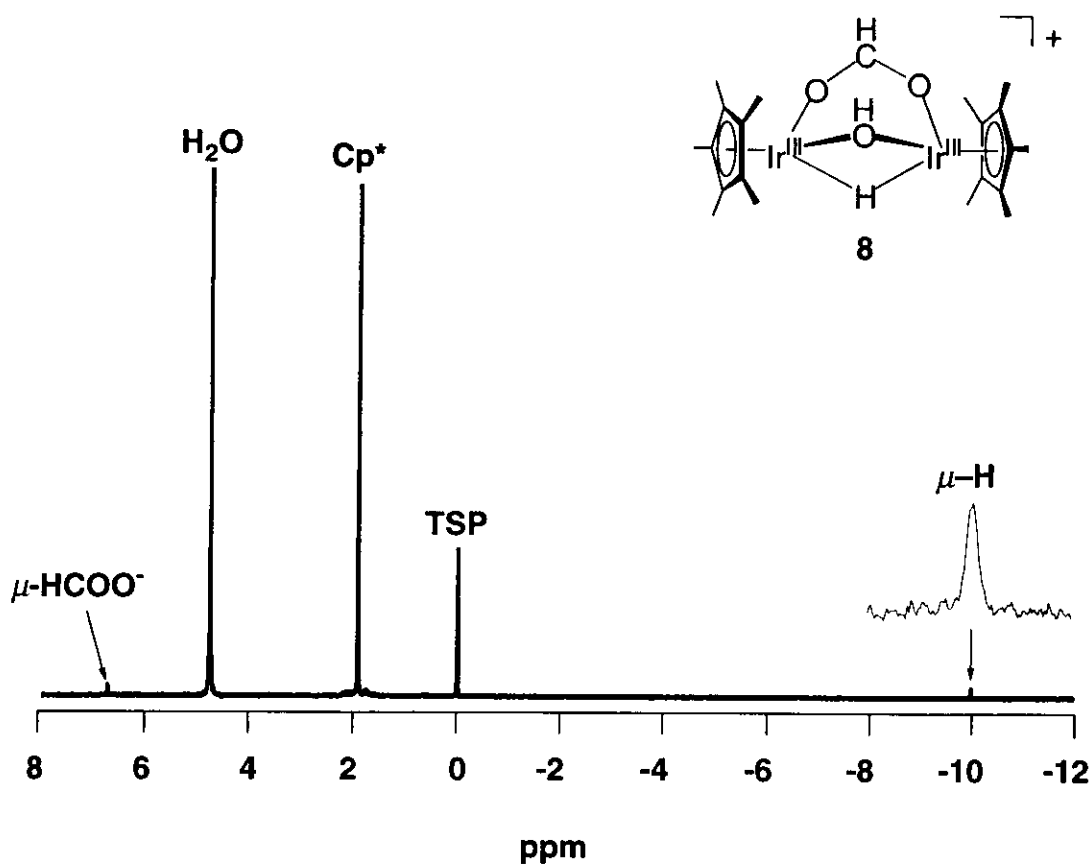


図 5-3. 錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

測定条件：  $8 \cdot \text{PF}_6$  (10 mM)、 $\text{D}_2\text{O}$  (1 mL)、25 °C、pD 3.2。

図 5-4a に pH 2.8 における錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の陽イオン ESI のマススペクトル( $m/z$  100-2000)を示す。 $m/z$  717.2 は、ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\text{H})(\text{OH})(\text{HCOO})]^+$ 由来のピークである。このピークの拡大図を図 5-4b に示す。また、理論値の同位体パターンを図 5-4c に示す。

$\text{DCOONa}$  を用いて D ラベルしたヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-D})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-DCOO})]\text{PF}_6$  を合成し ESI マススペクトルを測定した。 $m/z$  717.2 のピークは、プラス 2 シフトして  $m/z$  719.2 ( $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\text{D})(\text{OH})(\text{DCOO})]^+$ ) に観測された (図 5-4d)。このことより錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  のヒドリド配位子はギ酸ナトリウム由来であることを明らかにした。

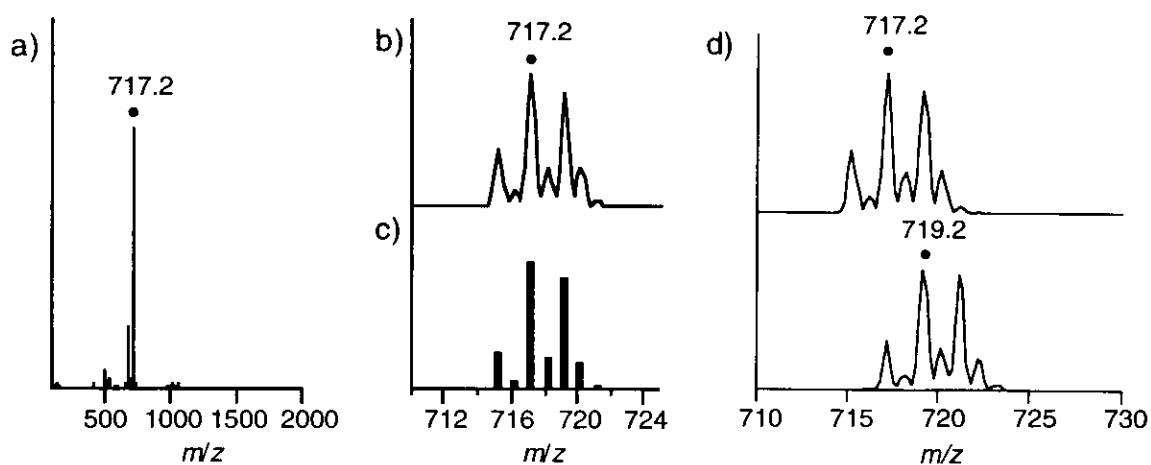


図 5-4. 錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の陽イオン ESI のマススペクトル

図 5-5a に錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の架橋している O-C-O 伸縮振動を示す。対称伸縮振動が  $1342.4$ 、逆対称伸縮振動が  $1556.4 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ観測される。 $\text{H}^{13}\text{COONa}$  を用いて合成した  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H}^{13}\text{COO})]\text{PF}_6$  では、それぞれの伸縮振動は低波数側にシフトし  $1319.2$  と  $1510.2 \text{ cm}^{-1}$  に観測される(図 5-5b)。

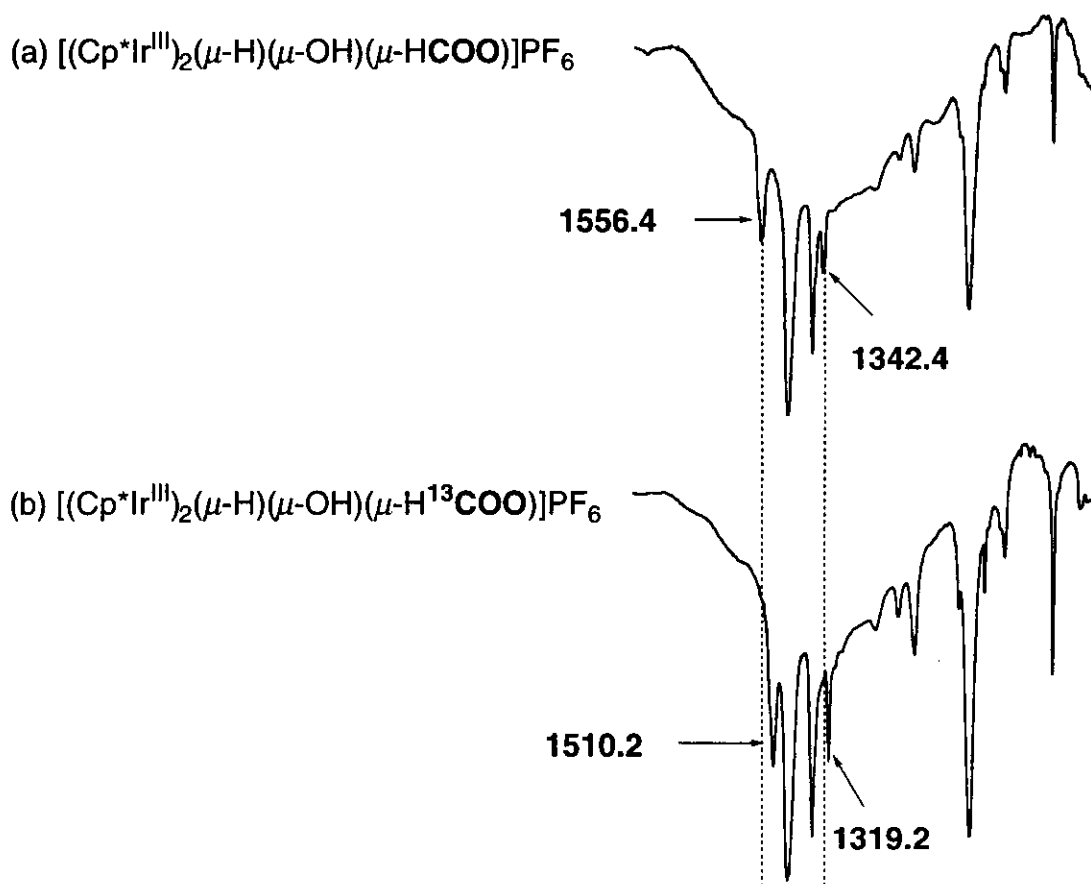


図 5-5. O-C-O 伸縮振動

### 5. 3. 2. 2 ヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$ (9)の生成と構造

基質が無い条件で $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2 \cdot 3 \cdot (\text{OTf})_2$ と水素源であるギ酸塩（ギ酸ナトリウム又はギ酸アンモニウム）を反応させ、種々のpHで $^1\text{H}$  NMRを測定した。反応2時間後の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを図5-6に示す。その結果、いずれの水素源を用いても、pH 3から6の範囲でヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$  (9)が生成した。溶液中での錯体9の構造は $^1\text{H}$  NMRスペクトルより同定した（図5-7）。ヒドリド配位子のシグナルはマイナス11.4 ppmに観測される。また、 $\text{Cp}^*$ 配位子のプロトンは1.82 ppm、bpy配位子のプロトンは7.59、8.07、8.36、及び8.88 ppmにそれぞれ観測される。錯体9は、図5-6に示した様にpH 5.0でその生成量は最も多い。その理由を以下の様に考えている。

(1) pH 6.6（アクア配位子の $\text{p}K_a$ 値）以上で、アクア錯体3は反応

不活性なヒドロキソ錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$  (7)に変化する。

(2) pH 2.8（ギ酸の $\text{p}K_a$ 値）以下では、ギ酸イオンがプロトン化して錯体に付加できない。

ヒドリド錯体9は、次節で述べる水素移動型還元反応、還元的アミノ化反応、及び脱ハロゲン化反応の触媒活性種であると考えられる。また、ヒドリド配位子の由来を明らかにするために、Dラベルしたギ酸ナトリウム(DCOONa)と錯体 $3 \cdot (\text{OTf})_2$ の反応を行った。その結果、ヒドリド配位子のシグナルが消えることより、ヒドリド配位子はギ酸イオン由来であることを明らかにした(図5-8)。

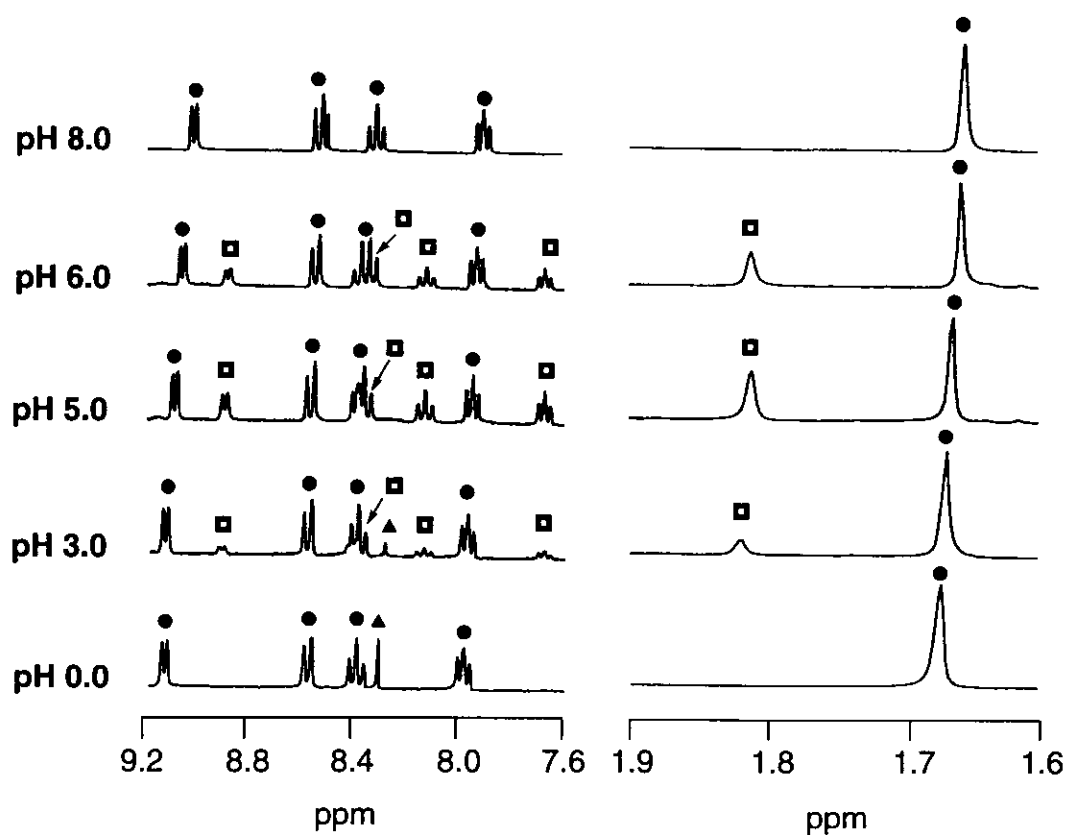


図 5-6. 錯体 9 の pH に依存した生成

● : 錯体 3 (錯体 7)、□ : 錯体 9、▲ : ギ酸イオン。

反応条件 : 錯体 3 · (OTf)<sub>2</sub> (10 μmol)、ギ酸塩 (10 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C、  
2 時間。

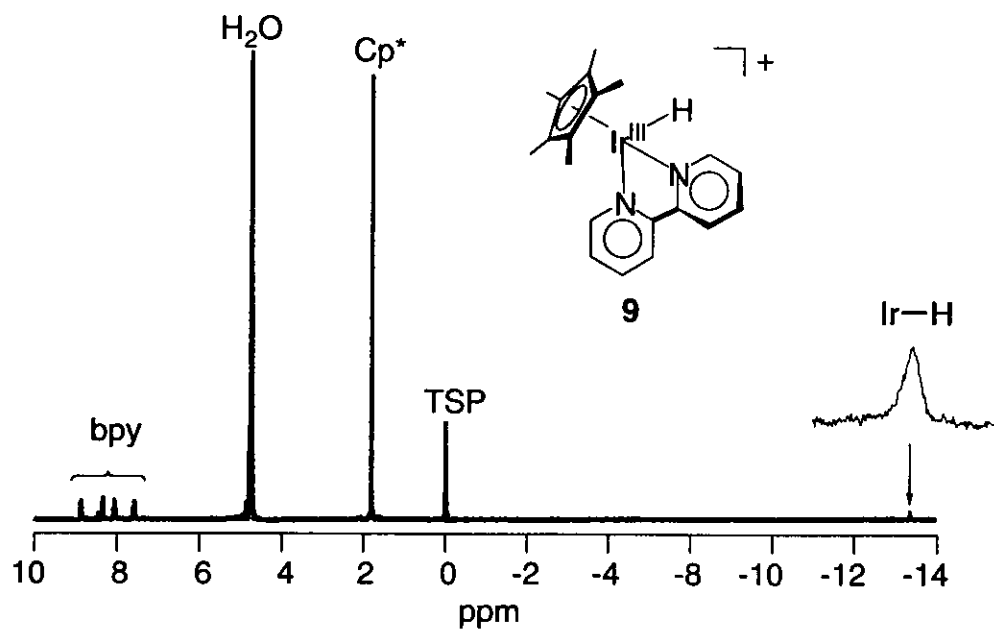


図 5-7. 錯体 9 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

測定条件：錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $10 \mu\text{mol}$ )、 $\text{HCOONa}$  ( $100 \mu\text{mol}$ )、 $\text{D}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mL}$ )、 $\text{pD}$  5.4、5 h。

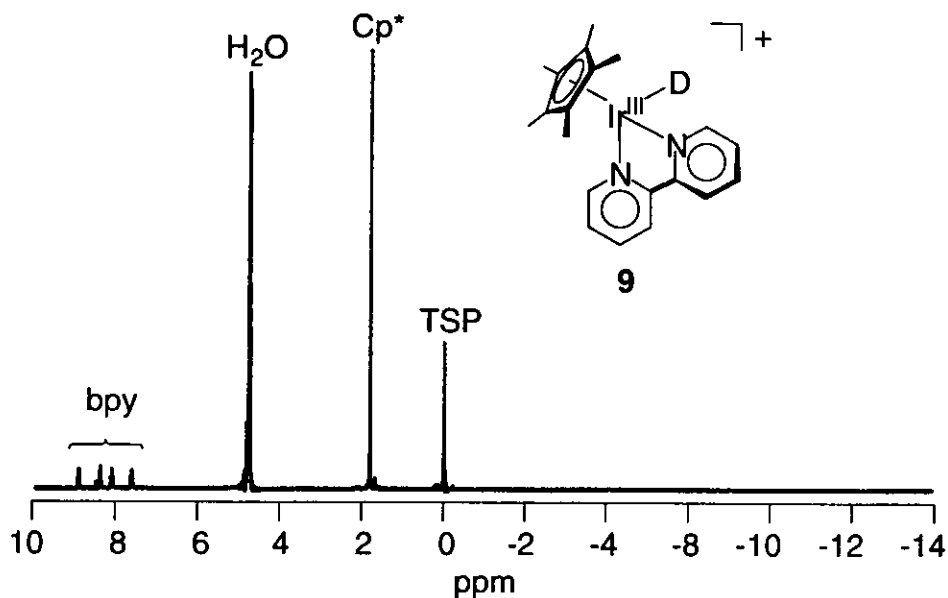


図 5-8. D ラベルした錯体 9 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

測定条件：錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $10 \mu\text{mol}$ )、 $\text{DCOONa}$  ( $100 \mu\text{mol}$ )、 $\text{D}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mL}$ )、 $\text{pD}$  5.4、5 h。

### 5. 3. 3 カルボニル化合物の水素移動型還元反応

錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 ·  $\text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  { 2 ·  $(\text{BF}_4)_2$  }、及び $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  { 3 ·  $(\text{OTf})_2$  }を触媒前駆体とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応を検討した。水素源としてギ酸ナトリウムを用いた。カルボニル化合物として、アルデヒド { *n*-ブチルアルデヒド(表 5-5 のエントリー a 及び b)、シクロプロパンカルボアルデヒド(c 及び d)}、ケトン { 2-ブタノン(e 及び f)}、アルデヒド酸 {グリオキシル酸(g 及び h)}、及びケト酸 {ピルピン酸(i)} を検討した。*n*-ブチルアルデヒドの水素移動型還元反応の pH 依存性を図 5-9 に、経時変化を図 5-10 に示す。基質と生成物の構造及び TOF を表 5-5 に示す。

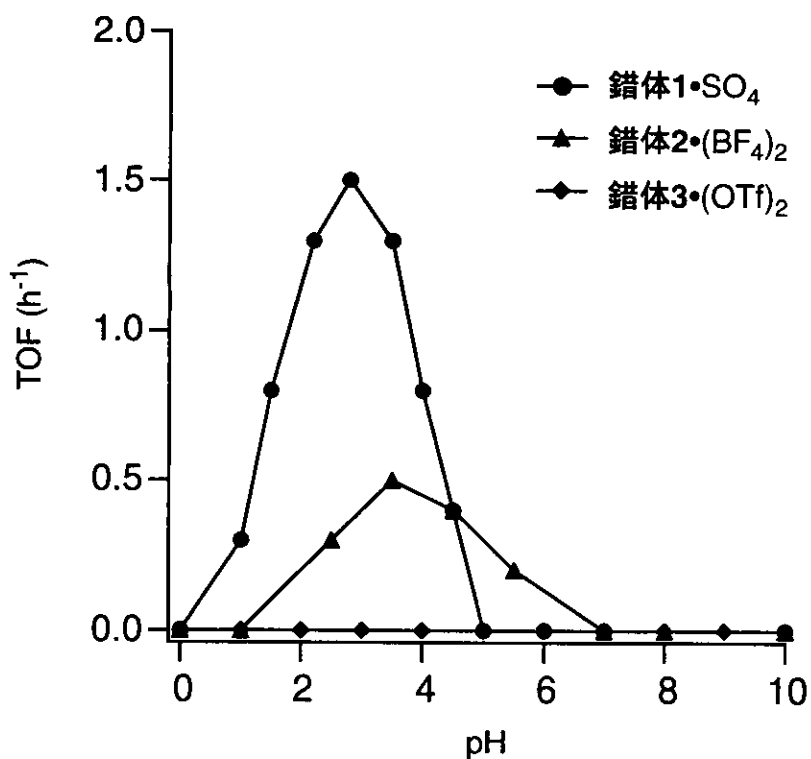


図 5-9. 水素移動型還元反応の pH 依存性

反応条件: 錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$  (1  $\mu\text{mol}$ )、ギ酸ナトリウム(50  $\mu\text{mol}$ )、*n*-ブチルアルデヒド(10  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  (1 mL)、25 °C。

TOF : (生成物のモル数 / 錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$ のモル数) / 1 h。



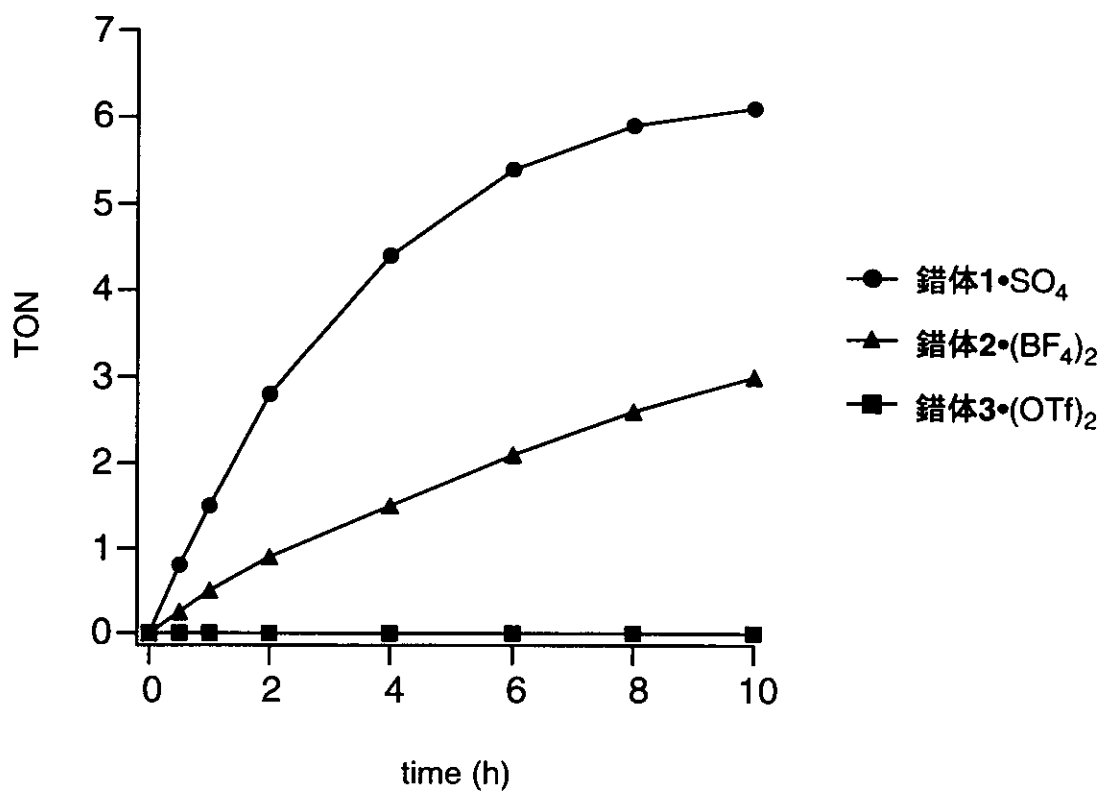


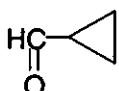
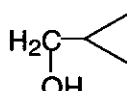
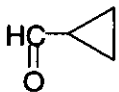
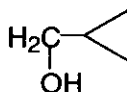
図 5-10. 経時変化

反応条件: 錯体 1 · SO<sub>4</sub>、2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、3 · (OTf)<sub>2</sub> (1 μmol)、ギ酸ナトリウム(50 μmol)、*n*-ブチルアルデヒド(10 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

pH 2.8 (1 · SO<sub>4</sub>)、3.5 { 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> }、5.0 { 3 · (OTf)<sub>2</sub> }。

TON : (生成物のモル数 / 錯体 1 · SO<sub>4</sub>、2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、3 · (OTf)<sub>2</sub> のモル数)。

表 5-5. 水素移動型還元反応

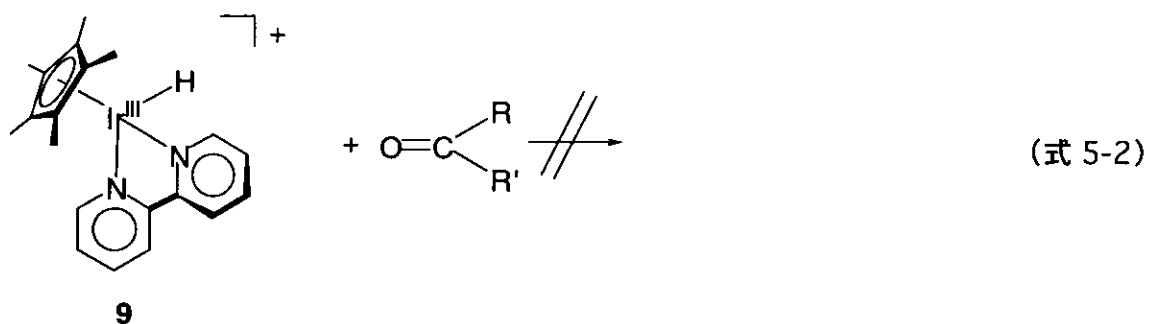
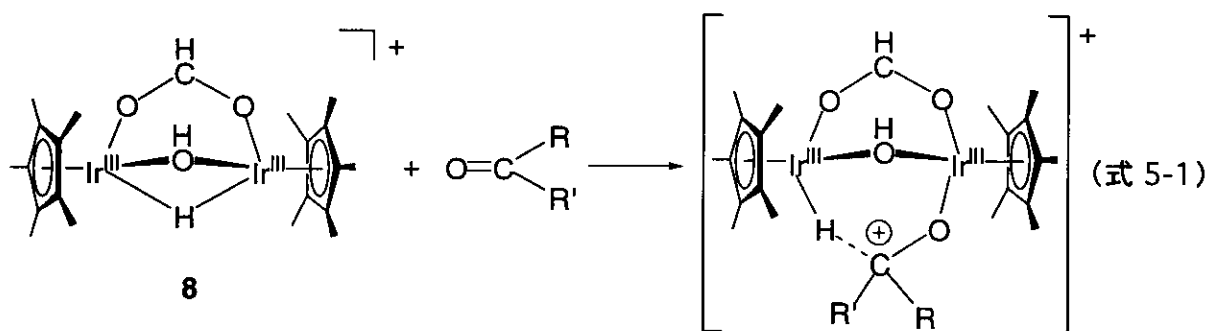
エン ト リ	基質	HCOONa (当量)	生成物	TOF 錯体1 (pH 2.8)	TOF 錯体2 (pH 3.5)	TOF 錯体3 (pH 5.0)
a	$\text{HC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ O	1	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ OH	0.6	0.2	0.0
b	$\text{HC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ O	5	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ OH	1.5	0.5	0.0
c		1		1.1	0.3	0.0
d		5		3.2	1.1	0.0
e	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ O	1	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ H OH	0.3	0.0	0.0
f	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ O	5	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ H OH	0.5	0.1	0.0
g	$\text{HC}-\text{COOH}$ O	1	$\text{H}_2\text{C}-\text{COOH}$ OH	3.7	0.9	0.0
h	$\text{HC}-\text{COOH}$ O	5	$\text{H}_2\text{C}-\text{COOH}$ OH	4.3	1.8	0.0
i	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH}$ O	5	No reaction	0.0	0.0	0.0

反応条件：錯体 1 · SO<sub>4</sub>、2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、3 · (OTf)<sub>2</sub> (1 μmol)、基質(10 μmol)、HCOONa(10 及び 50 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

TOF: (生成物のモル数 / 錯体 1 · SO<sub>4</sub>、2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、3 · (OTf)<sub>2</sub> のモル数) / 1 h。

図 5-9 に示した様に、反応の触媒活性は、錯体 1 · SO<sub>4</sub> が pH 2.8 の時に、錯体 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が pH 3.5 の時にそれぞれ最も高い。また、本反応条件では錯体 3 · (OTf)<sub>2</sub> は触媒活性を持たない。錯体 1 · SO<sub>4</sub> を触媒前駆体として用いた時に、触媒活性が最も高い pH と、触媒活性種であるヒドリド錯体 [(Cp\*Ir<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-OH)(μ-HCOO)]<sup>+</sup> (8) が生成する pH (= 2.8) は一致する。錯体 1 · SO<sub>4</sub> が触媒前駆体として働くのに対し、錯体 3 · (OTf)<sub>2</sub> が働かない理由は以下の様に考えている。錯体 1 · SO<sub>4</sub> を用いた場合、触媒活性種である錯体 8 のイリジウム原子に基質が配位子し、基質を活性化することができるが (式 5-1)、錯体 3 · (OTf)<sub>2</sub> の場合、触媒活性種であるヒドリド錯体 [Cp\*Ir<sup>III</sup>(bpy)(H)]<sup>+</sup> (9) は配位飽和であるため基質がイリジウム原子に配位することができない (式 5-2)。従って、錯体 3 · (OTf)<sub>2</sub> は触媒前駆体として働かない。

次に、ヒドリド配位子の由来を検討するために、D ラベルしたギ酸ナトリウムを用いて反応を行った。その結果、生成物に D 化水素が導入され、ヒドリド配位子がギ酸ナトリウム由来であることを確認した (図 5-11)。



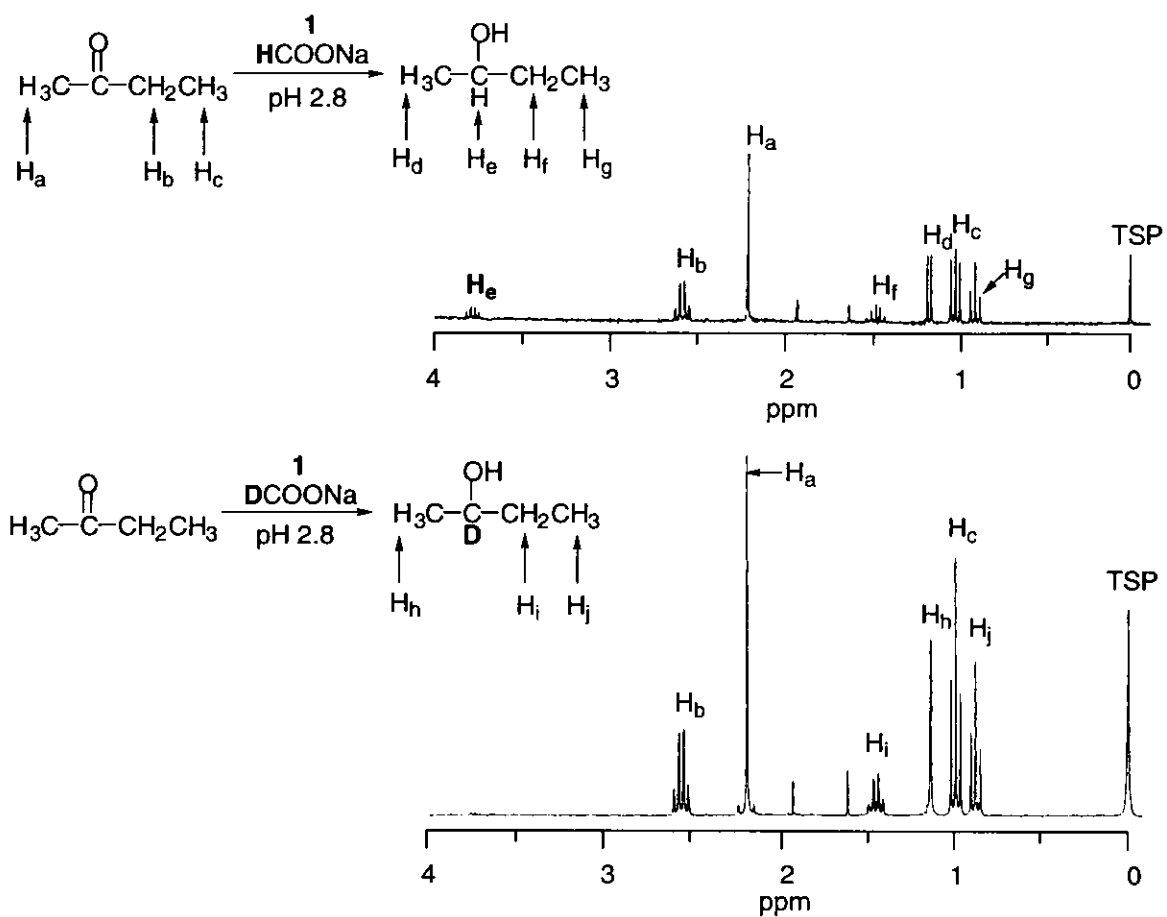


図 5-11. 水素源の確認

反応条件: 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  ( $1 \mu\text{mol}$ )、2-ブタノン ( $10 \mu\text{mol}$ )、 $\text{HCOONa}$  ( $\text{DCOONa}$ ) ( $50 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mL}$ )、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10 時間。

### 5. 3. 4 カルボニル化合物の還元的アミノ化反応

錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 ·  $\text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  { 2 ·  $(\text{BF}_4)_2$  }、及び $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  { 3 ·  $(\text{OTf})_2$  }を触媒前駆体とするカルボニル化合物の還元的アミノ化反応を検討した。水素源及びアミノ源としてギ酸アンモニウムを用いた。カルボニル化合物として、アルデヒド { *n*-ブチルアルデヒド(表 5-6 のエントリー a 及び b)、シクロプロパンカルボアルデヒド(c 及び d)}、ケトン { 2-ブタノン(e)}、アルデヒド酸 { グリオキシル酸(f)}、及びケト酸 { ピルビン酸(g)} を検討した。*n*-ブチルアルデヒドの還元的アミノ化反応の pH 依存性を図 5-12 に、経時変化を図 5-13 に示す。基質と生成物の構造及び TOF を表 5-6 に示す。

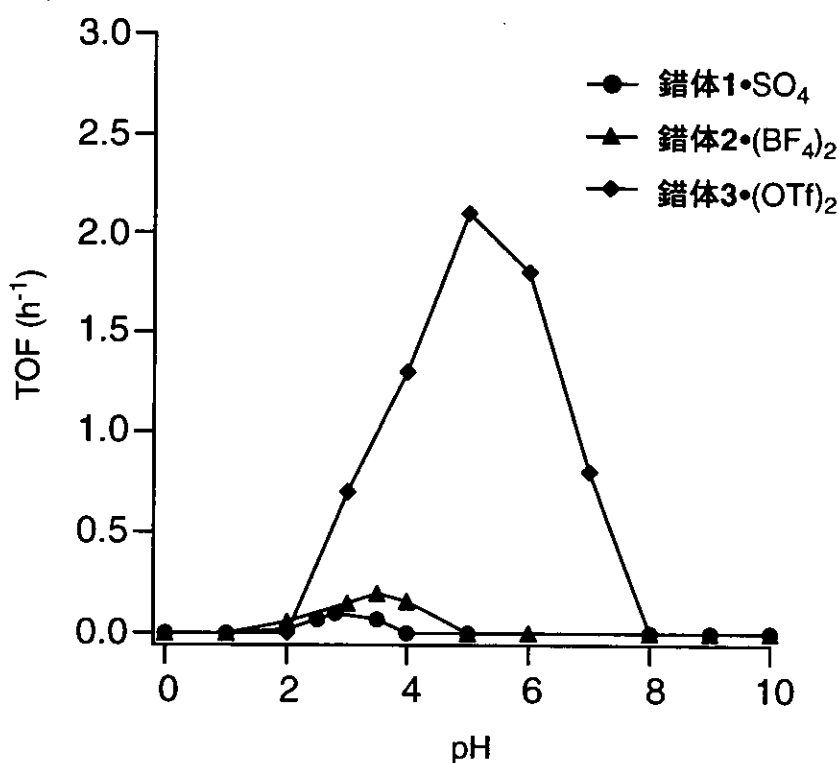


図 5-12. 還元的アミノ化反応の pH 依存性

反応条件：錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$  (1  $\mu\text{mol}$ )、ギ酸アンモニウム(50  $\mu\text{mol}$ )、*n*-ブチルアルデヒド(10  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  (1 mL)、25 °C。

TOF : (生成物のモル数 / 錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$  のモル数) / 1 h。

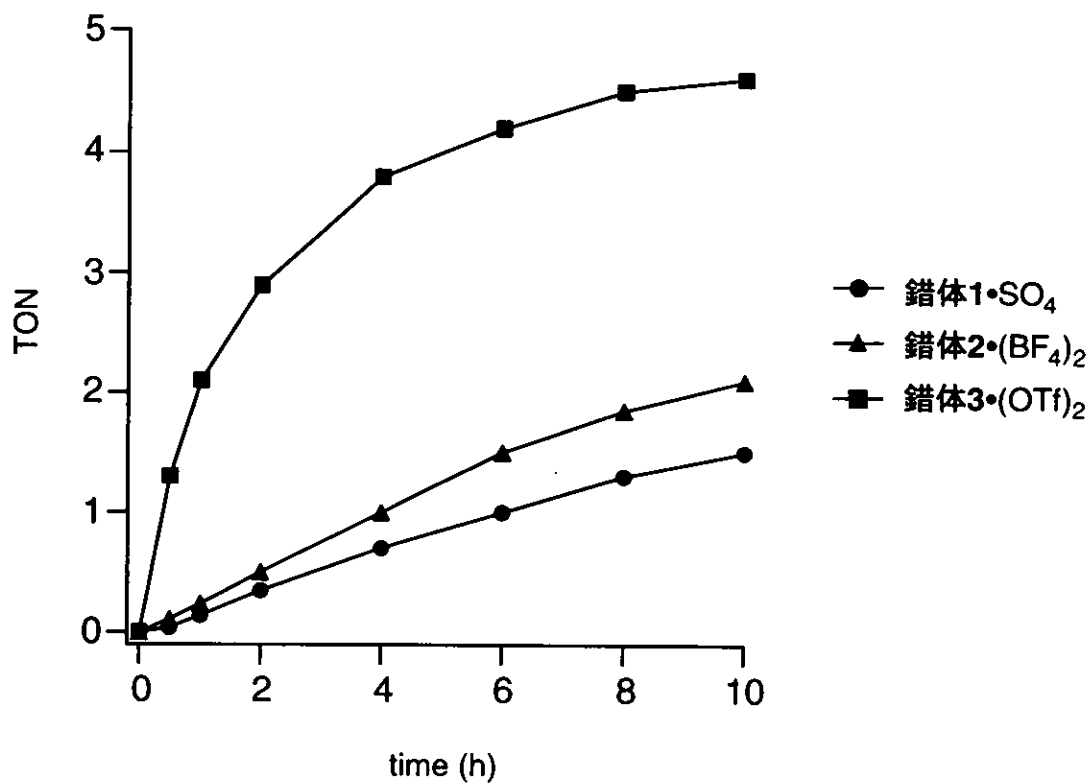


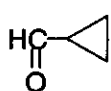
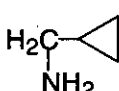
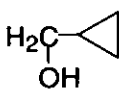
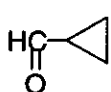
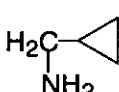
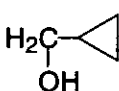
図 5-13. 経時変化

反応条件：錯体 1・SO<sub>4</sub>、2・(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、3・(OTf)<sub>2</sub> (1 μmol)、ギ酸アンモニウム(50 μmol)、*n*-ブチルアルデヒド(10 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

pH 2.8 (1・SO<sub>4</sub>)、3.5 {2・(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}、5.0 {3・(OTf)<sub>2</sub>}。

TON：(生成物のモル数 / 錯体 1・SO<sub>4</sub>、2・(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、3・(OTf)<sub>2</sub> のモル数)。

表 5-6. 還元的アミノ化反応

エントリー	基質	HCOONH <sub>4</sub> (当量)	生成物	TOF 錯体1 (pH 2.8)	TOF 錯体2 (pH 3.5)	TOF 錯体3 (pH 5.0)
a	$\text{HC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\parallel$ $\text{O}$	1	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $ $ $\text{NH}_2$	0.0	0.0	0.4
			$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $ $ $\text{OH}$	0.6	0.2	0.0
b	$\text{HC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\parallel$ $\text{O}$	5	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $ $ $\text{NH}_2$	0.1	0.2	2.1
			$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $ $ $\text{OH}$	1.0	0.2	0.0
c		1		0.0	0.0	0.3
				1.1	0.4	0.0
d		5		0.1	0.2	1.7
				3.2	1.0	0.0
e	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\parallel$ $\text{O}$	5	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $ $ $\text{NH}_2$	0.0	0.0	0.0
			$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $ $ $\text{OH}$	0.5	0.1	0.0
f	$\text{HC}-\text{COOH}$ $\parallel$ $\text{O}$	5	$\text{H}_2\text{C}-\text{COOH}$ $ $ $\text{NH}_2$	0.0	0.0	0.0
			$\text{H}_2\text{C}-\text{COOH}$ $ $ $\text{OH}$	4.2	1.7	0.0
g	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH}$ $\parallel$ $\text{O}$	5	No reaction	0.0	0.0	0.0

反応条件: 錯体 1 · SO<sub>4</sub>, 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3 · (OTf)<sub>2</sub> (1 μmol)、基質 (10 μmol)、HCOONH<sub>4</sub> (10 及び 50 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

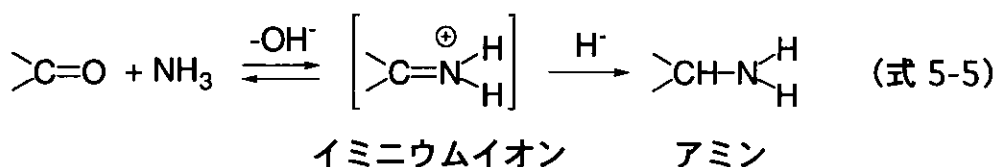
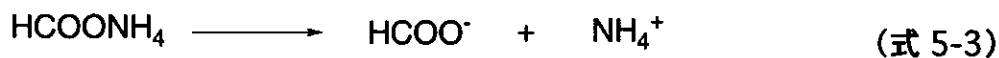
TOF: (生成物のモル数 / 錯体 1 · SO<sub>4</sub>, 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3 · (OTf)<sub>2</sub> のモル数) / 1 h。

図 5-12 に示した様に、反応の触媒活性は、錯体 1 ·SO<sub>4</sub> が pH 2.8 の時に、錯体 2 ·(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が pH 3.5 の時に、錯体 3 ·(OTf)<sub>2</sub> が pH 5.0 の時に最も高い。また、錯体 1 ·SO<sub>4</sub> 及び 3 ·(OTf)<sub>2</sub> を用いた時に、触媒活性が最も高い pH と、触媒活性種であるヒドリド錯体 [(Cp\*Ir<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-OH)(μ-HCOO)]<sup>+</sup> (8) 及び [Cp\*Ir<sup>III</sup>(bpy)(H)]<sup>+</sup> (9) が生成する pH は一致する。錯体 1 ·SO<sub>4</sub> 及び 2 ·(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を用いた時は、主生成物はアルコールであり、還元的アミノ化反応より還元反応が選択的に進行する。一方、錯体 3 ·(OTf)<sub>2</sub> を用いた時は、主生成物はアミンであり、還元的アミノ化反応が選択的に進行する。このような用いる錯体によって還元的アミノ化反応の触媒活性が異なる理由は次の様に考えられる。還元的アミノ化反応の反応メカニズムを下記の (1、2、3) に示す様に考えると、反応が進行するためには、反応系の pH がアンモニウムイオンの pK<sub>a</sub> (= 4.7) 値より高くなければならないと考えられる。従って、錯体 3 ·(OTf)<sub>2</sub> の場合に、触媒活性種である錯体 9 の生成 pH (= 5.0) はアンモニウムイオンの pK<sub>a</sub> (= 4.7) 値より高いので、錯体 3 ·(OTf)<sub>2</sub> が最も高い触媒活性を示す。また、本反応条件では、ケトン、アルド酸、及びケト酸の還元的アミノ化反応は、いずれの錯体を用いても進行しない。

(1) ギ酸アンモニウムから解離 (式 5-3) したアンモニウムイオンが脱プロトン化しアンモニアを生成する (式 5-4)。

(2) カルボニルとアンモニアが反応して、イミニウムイオンを生成する (式 5-5)。

(3) ヒドリドイオンがイミニウムイオンに移動してアミンを生成する (式 5-5)。





### 5. 3. 5 ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化反応

錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 ·  $\text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  { 2 ·  $(\text{BF}_4)_2$  }、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  { 3 ·  $(\text{OTf})_2$  }を触媒前駆体とするハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化反応を検討した。水素源としてギ酸ナトリウムを用いた。ハロゲン化アルキルとして、2-プロモ-プロピオン酸 (表 5-7 のエントリー a 及び b)、2-クロロ-プロピオン酸(c 及び d)、3-プロモ-プロピオン酸(e 及び f)、1-プロモエタノール(g)、2-プロモアクリル酸(h)、プロモベンゼンスルホン酸ナトリウム(i)を検討した。2-プロモ-プロピオン酸の脱ハロゲン化反応のpH依存性を図 5-14 に、経時変化を図 5-15 に示す。基質と生成物の構造及び TOF を表 5-7 に示す。

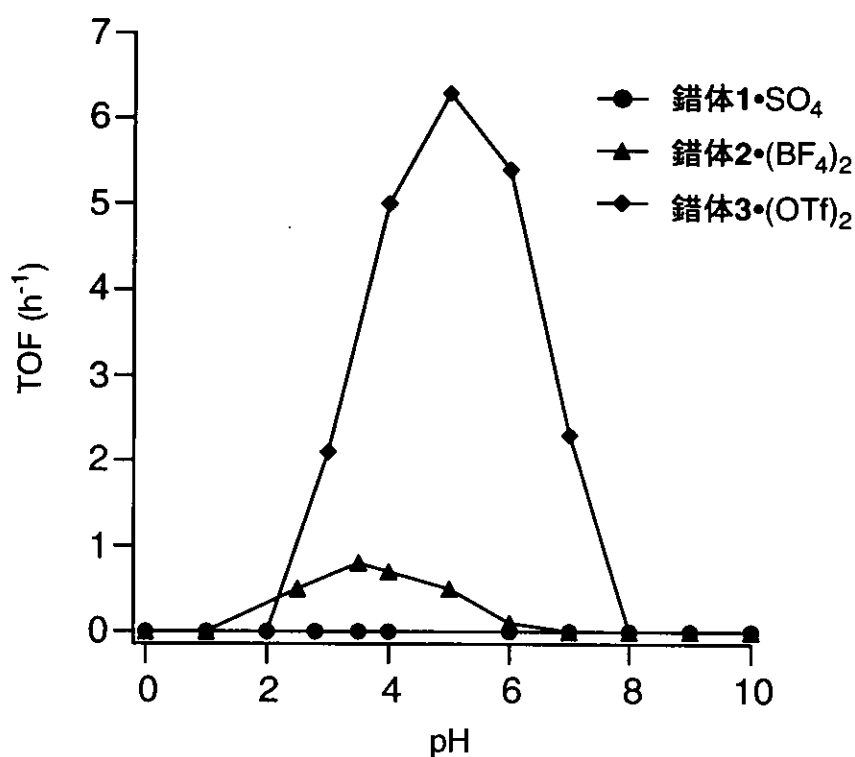


図 5-14. 脱ハロゲン化反応のpH依存性

反応条件：錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$  (1  $\mu\text{mol}$ )、ギ酸ナトリウム(50  $\mu\text{mol}$ )、2-プロモ-プロピオン酸 (10  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  (1 mL)、25 °C。

TOF: (生成物のモル数 / 錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$  のモル数) / 1 h。

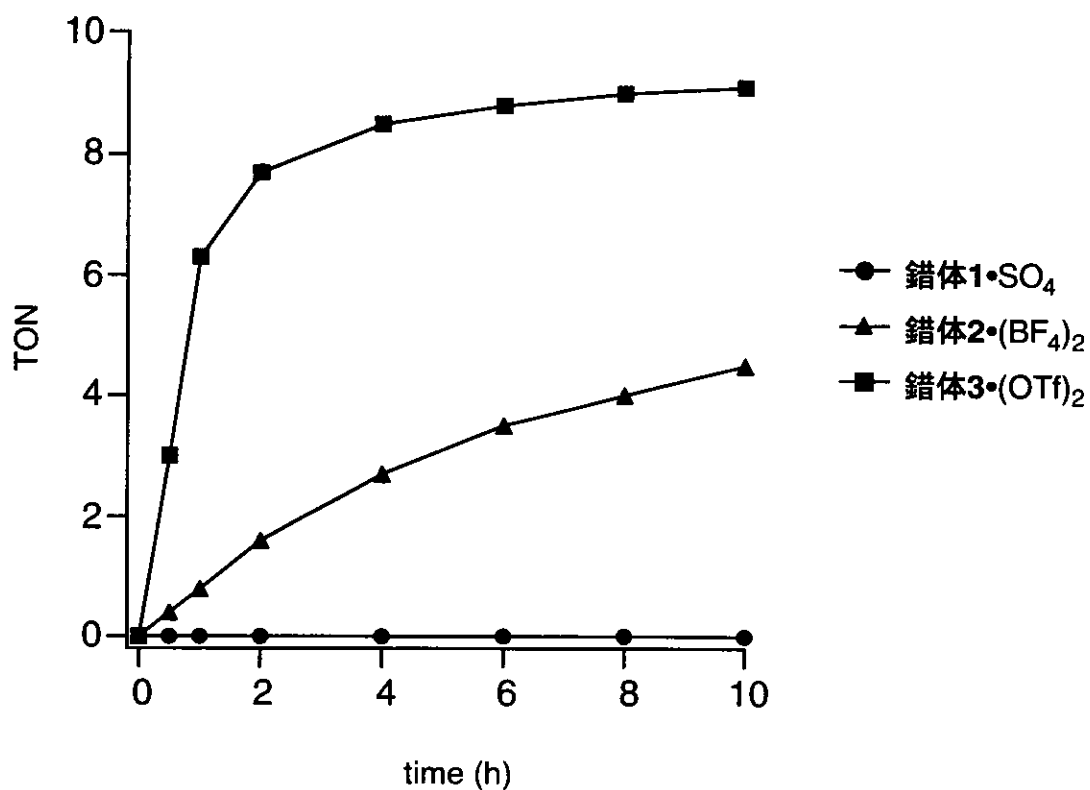


図 5-15. 経時変化

反応条件: 錯体 1 · SO<sub>4</sub>, 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3 · (OTf)<sub>2</sub> (1 μmol)、ギ酸ナトリウム (50 μmol)、  
2-プロモ-プロピオン酸 (10 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

pH 2.8 (1 · SO<sub>4</sub>)、3.5 { 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> }、5.0 { 3 · (OTf)<sub>2</sub> }。

TON : (生成物のモル数 / 錯体 1 · SO<sub>4</sub>, 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3 · (OTf)<sub>2</sub> のモル数)。

表 5-7. 脱ハロゲン化反応

エント リー	基質	HCOONa (当量)	生成物	TOF 錯体1 (pH 2.8)	TOF 錯体2 (pH 3.5)	TOF 錯体3 (pH 5.0)
a		1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.0	0.2	1.5
b		5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.0	0.8	6.3
c		1	No reaction	0.0	0.0	0.0
d		5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.0	0.0	0.1
e		1	No reaction	0.0	0.0	0.0
f		5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.0	0.0	0.2
g		5	No reaction	0.0	0.0	0.0
h		5	No reaction	0.0	0.0	0.0
i		5	No reaction	0.0	0.0	0.0

反応条件：錯体 1 · SO<sub>4</sub>、 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 3 · (OTf)<sub>2</sub> (1 μmol)、基質(10 μmol)、  
HCOONa(10 及び 50 μmol)、H<sub>2</sub>O (1 mL)、25 °C。

TOF: (生成物のモル数 / 錯体 1 · SO<sub>4</sub>、 2 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 3 · (OTf)<sub>2</sub> のモル数) / 1 h。

図 5-14 に示した様に、反応の触媒活性は、錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  が pH 3.5 の時に、錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  が pH 5.0 の時に最も高い。錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を用いる場合に、触媒活性が最も高い pH と、触媒活性種であるヒドリド錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$  (9) の生成 pH が一致する。本反応条件では錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  は触媒活性を持たない。ヒドリドイオンによるハロゲン基の置換反応が  $\text{S}_{\text{N}}2$  タイプであると考え、錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  を用いた場合は、触媒活性種であるヒドリド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]^+$  (8) のヒドリド配位子が 2 つの  $\text{Cp}^*$  配位子によって囲まれている (図 5-16a) ため立体的に置換反応が阻害され反応が進行しない (図 5-16b)。また、本反応条件では 2 重結合や芳香族に結合しているハロゲン基は置換されない (エンターヒ及び i)。

次に、ヒドリド配位子の由来を検討するために、D ラベルしたギ酸ナトリウムを用いて反応を行った。その結果、生成物に D 化水素が導入され、ヒドリド配位子がギ酸ナトリウム由来であることを確認した (図 5-17)。

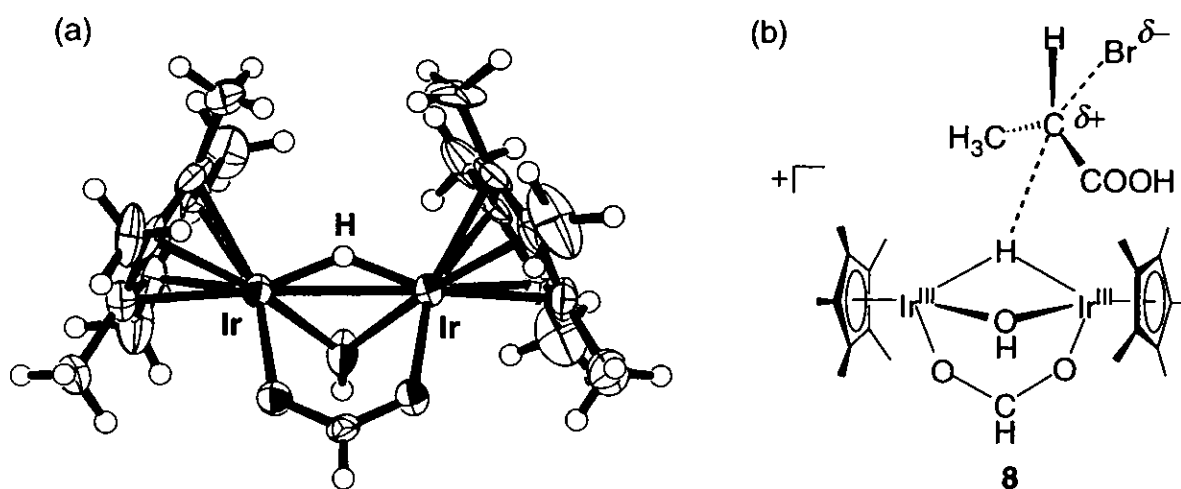


図 5-16. (a) 錯体  $8 \cdot \text{PF}_6$  の結晶構造、(b) ヒドリド配位子の移動

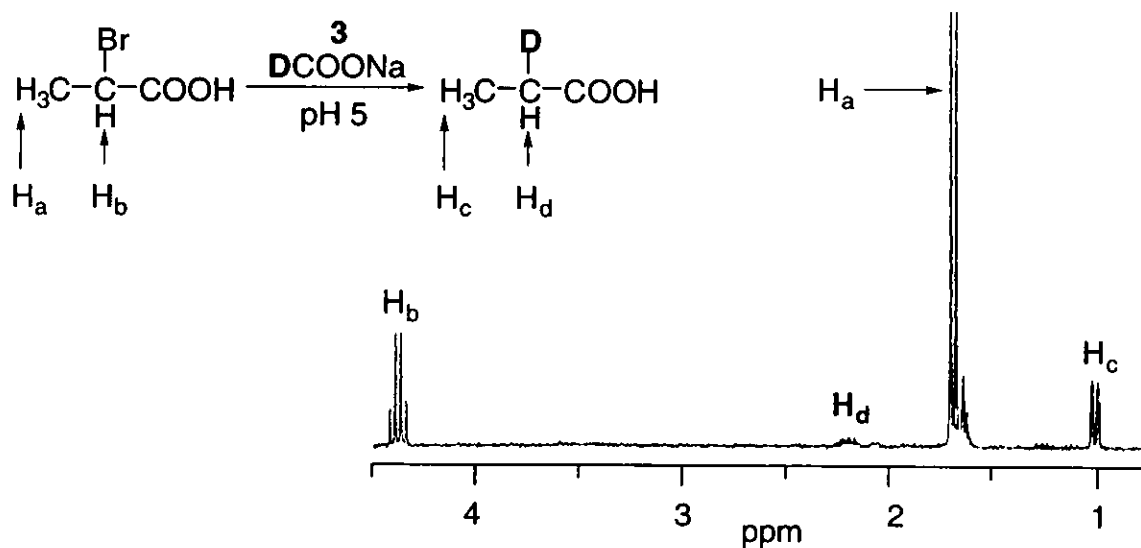
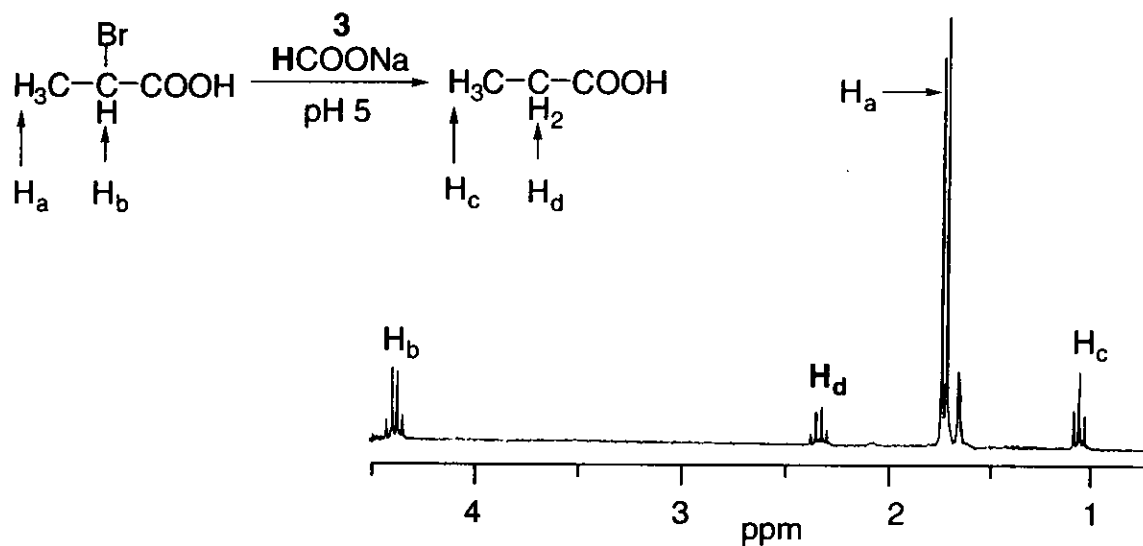


図 5-17. 水素源の確認

反応条件：錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $1 \mu\text{mol}$ )、2-プロモ-プロピオン酸 ( $10 \mu\text{mol}$ )、 $\text{HCOONa}$  ( $\text{DCOONa}$ ) ( $10 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mL}$ )、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1時間。

#### 5. 4 まとめ

異なるルイス酸性を持つアクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  ( $1 \cdot \text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ )、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  ( $3 \cdot (\text{OTf})_2$ ) を触媒前駆体とする水素移動型還元反応、還元的アミノ化反応、及び脱ハロゲン化反応を行った。これらの反応の pH 依存性は用いる錯体によって異なる。即ち、錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  の場合は pH 2.8 の時に、錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の場合は pH 3.5 の時に、錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  の場合は pH 5.0 の時に、それぞれ最も高い。錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とするこれらの反応の TOF を図 5-18 にまとめる。水素移動型還元反応では錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  を用いた時に TOF が最も高い。還元的アミノ化反応及び脱ハロゲン化反応では錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を用いた時に TOF が最も高い。アクア錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とするこれらの反応の触媒活性が pH に依存する理由は以下の様に考えられる。

(1) 触媒前駆体である有機金属アクア錯体の pH に依存した脱プロトン化過程：

触媒前駆体であるアクア錯体 1、2、及び 3 は、それぞれ pH 2.8、4.5、及び 6.6 以上で触媒不活性なヒドロキソ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4)、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})_2^{2+}$  (5)、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$  (7) に変化する。このため触媒反応はこれらの pH 以下で進行する。

(2) 触媒活性種であるヒドリド錯体の pH に依存した生成：

反応の触媒活性は、触媒活性種であるヒドリド錯体の生成 pH に大きく依存する。錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  及び  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を用いた時に、反応が進行する pH は、ヒドリド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]^+$  (8) 及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$  (9) の生成 pH と一致する。錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  の場合は、触媒活性種を明らかにすることはできなかったが、触媒活性が最も高い pH と触媒活性種が生成する pH は一致すると考えられる。

(3) 水素源及びアミノ源の脱プロトン化：

ギ酸イオンの  $pK_a$  は 2.8 (本反応条件) であり、この  $pK_a$  値より低い pH ではギ酸イオンがプロトン化されて錯体に付加できず、反応が進行しない。還元的アミノ化反応では、アンモニウムイオンの  $pK_a$  が 4.7 であり、この  $pK_a$  値より高い pH でなければヒドリドイオンの受容体であるイミニウムイオンを生成しない。

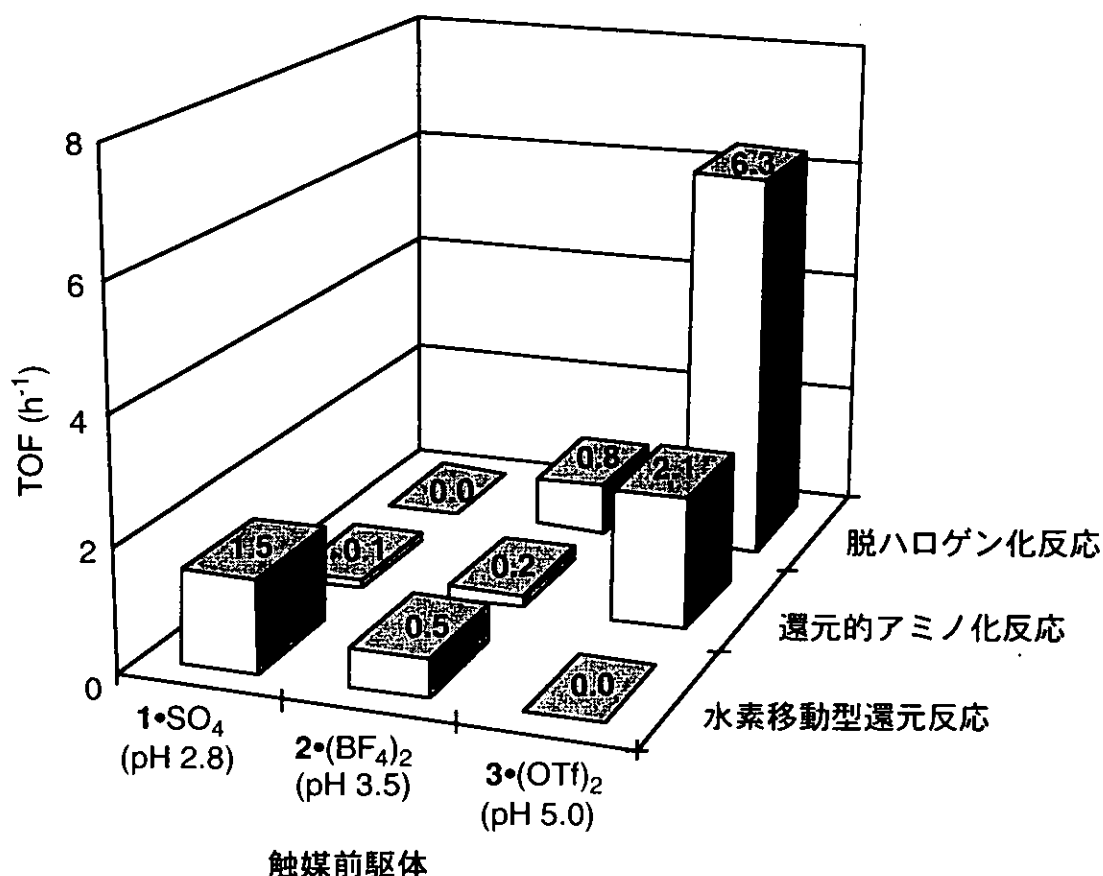


図 5-18. 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とする還元反応  
 反応条件：錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $1 \mu\text{mol}$ )、ギ酸塩 ( $50 \mu\text{mol}$ )、  
 基質 ( $10 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mL}$ )、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

基質： $n$ -ブチルアルデヒド (水素移動型還元反応及び還元的アミノ化反応)、  
 2-プロモ-プロピオン酸 (脱ハロゲン化反応)。

TOF：(生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  のモル数) /  $1 \text{ h}$ 。

## 第6章

錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とする水素化反応

*Organometallics* 2001, 3, 497-500

Nobuyuki Makihara, Seiji Ogo, and Yoshihito Watanabe



## 6. 1 はじめに

本章では、アクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  ( $1 \cdot \text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ )、及び $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  ( $3 \cdot (\text{OTf})_2$ )を触媒前駆体とする水素化反応（水素源： $\text{H}_2$ ）について述べる。基質はカルボニル化合物（*n*-ブチルアルデヒド、2-ブタノン）及びアルケン（2-メチル-2-プロペン-1-オール、アリルアルコール、2-クロロ-2-プロペン-1-オール）を用いた。

## 6. 2 実験

反応の触媒活性及びpH選択性は、以下に定義するTOFより考察する。

TOF: (生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  のモル数) / 30 min.

基質（和光純薬、特級試薬）は、特に精製操作を行わずに用いた。

### 6. 2. 1 水素化反応の条件

錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、及び  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  ( $10 \mu\text{mol}$ )の水溶液(1 mL)に基質( $100 \mu\text{mol}$ )を加えた。反応溶液のpHは、0.1 Mの過塩素酸水溶液及び0.1 Mの水酸化ナトリウム水溶液を用いて調製した。この反応溶液を水素雰囲気下(0.1 - 0.7 MPa)、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で攪拌した。 $^1\text{H NMR}$ よりTOFを算出した。

## 6. 3 結果

本水素化反応は錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  を触媒前駆体として用いた時に進行し、錯体  $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$  及び  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を用いた時は殆ど進行しなかった。従って、錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  を触媒前駆体とする水素化反応の結果を述べる。

### 6. 3. 1 カルボニル化合物の水素化反応

表 6-1 に基質であるアルデヒド (*n*-ブチルアルデヒド、a) 及びケトン (2-ブタノン、b) と生成物であるアルコールの構造を示す。図 6-1 に、水素化反応の pH 選択性と TOF を示す。アルデヒド a 及びケトン b のいずれも pH 2.5 で TOF は最大となる。TOF はアルデヒド a ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 17$ )の方がケトン b ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 2.4$ )より高い。

表 6-1. 基質と生成物

エントリー	基質	生成物
a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}_2$
b	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$

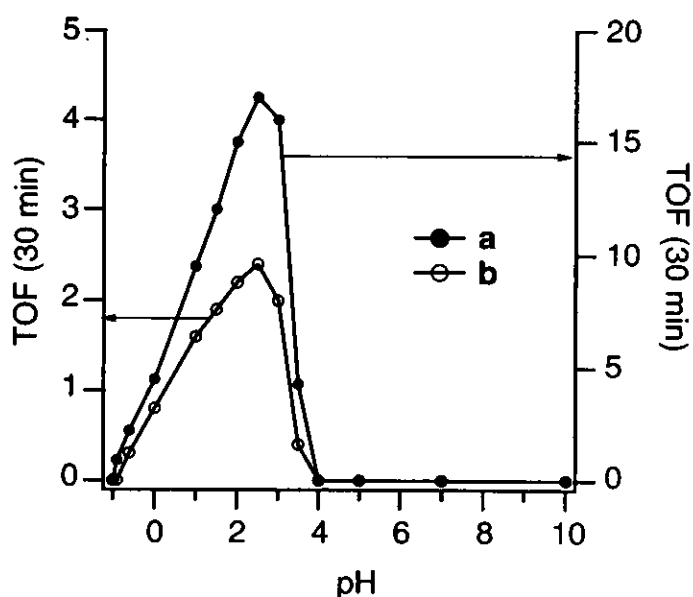


図 6-1. カルボニル化合物の水素化反応

反応条件：錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  (a :  $5 \mu\text{mol}$ 、b :  $20 \mu\text{mol}$ )、水素圧(0.5 MPa)、基質( $100 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$ (1 mL)、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

TOF : (生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  のモル数) / 30 min。

重水素 ( $D_2$ ) を用いてカルボニル化合物の水素化反応を行い生成物のアルコールにDが導入されることより本反応のヒドリド源は水素分子であることを確認した (式 6-1、図 6-2)。

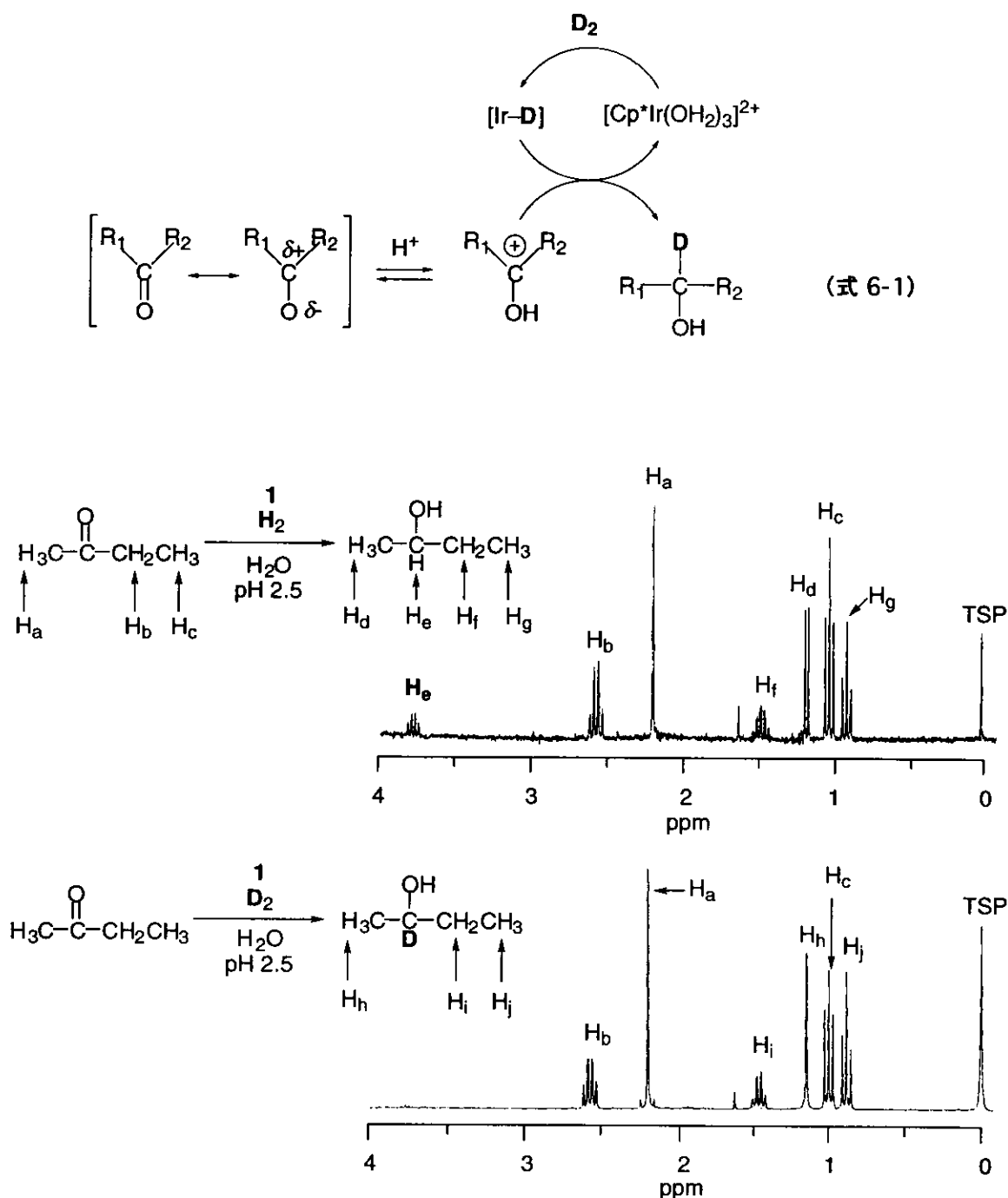


図 6-2. 水素源の確認

反応条件：錯体 1 · SO<sub>4</sub> (10 μmol)、2-ブタノン (100 μmol)、H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>) (0.5 MPa)、H<sub>2</sub>O(1 mL)、25 °C、5 時間。

### 6. 3. 2 アルケンの水素化反応

表 6-2 に基質であるアルケン {2-メチル-2-プロペン-1-オール(c)、アリルアルコール(d)、及び 2-クロロ-2-プロペン-1-オール(e)} と生成物であるアルカンの構造を示す。図 6-3 に、反応の pH 選択性と TOF を示す。アルケン c 及び d の水素化反応の TOF はそれぞれ pH 1.5 及びマイナス 0.3 の時に最大となる。本反応条件ではアルケン e は、水素化されない。また、TOF は、アルケン c ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 8.0$ ) の方がアルケン d ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 1.6$ ) より高い。

表 6-2. 基質と生成物

エントリー	基質	生成物
c	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
d	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
e	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	no reaction

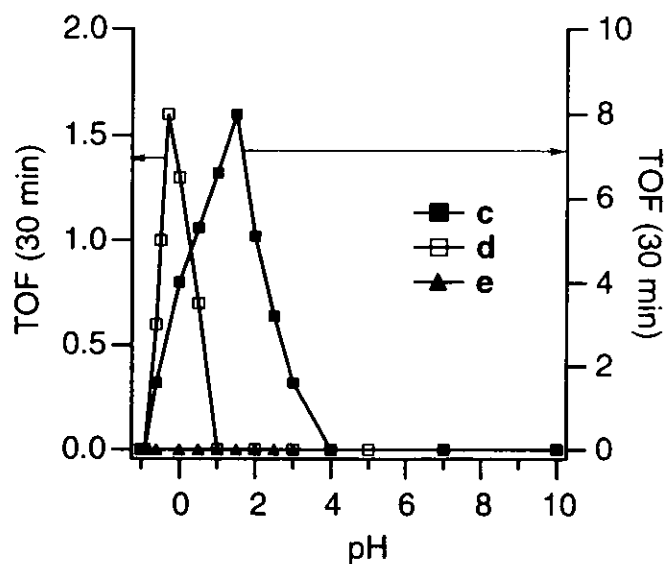
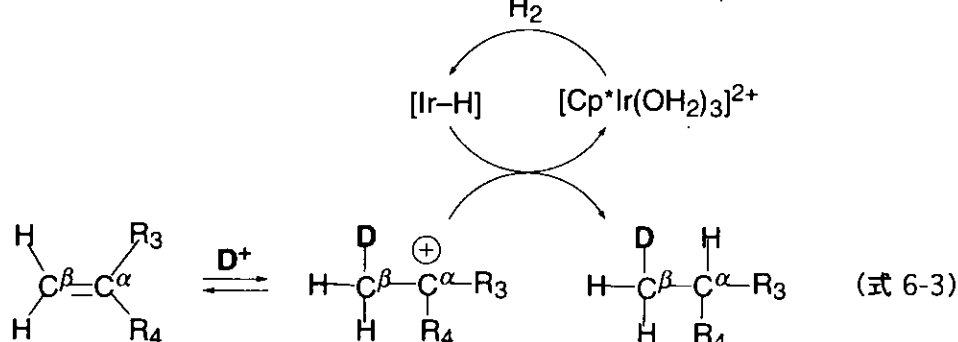
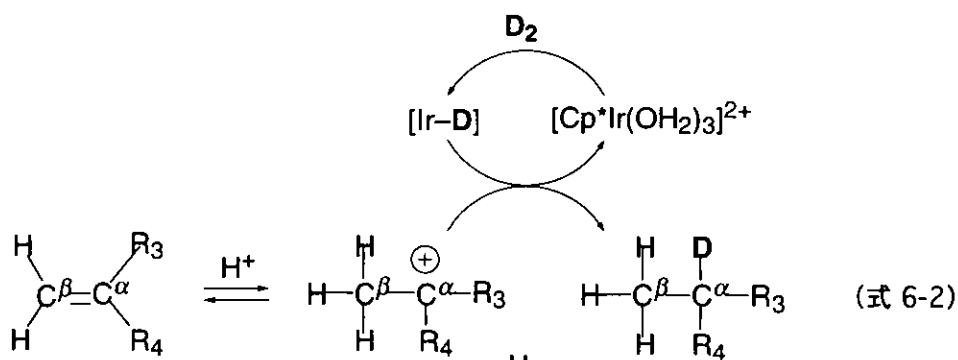


図 6-3. アルケンの水素化反応

反応条件：錯体 1 · SO<sub>4</sub> (c : 5 μmol、d 及び e : 20 μmol)、水素圧(0.5 MPa)、  
基質(100 μmol)、H<sub>2</sub>O(1 mL)、25 °C。

TOF : (生成物のモル数 / 錯体 1 · SO<sub>4</sub> のモル数) / 30 min。

D<sub>2</sub> ガス又は D<sub>2</sub>O を用いてアルケンの水素化反応を行うと生成物であるアルカンの  
の C<sup>α</sup> (式 6-2) 又は C<sup>β</sup> (式 6-3) 炭素にそれぞれ D が導入されることを <sup>1</sup>H NMR  
(図 6-4) より確認し、本反応はマルコフニコフ則に従うことを明らかにした。



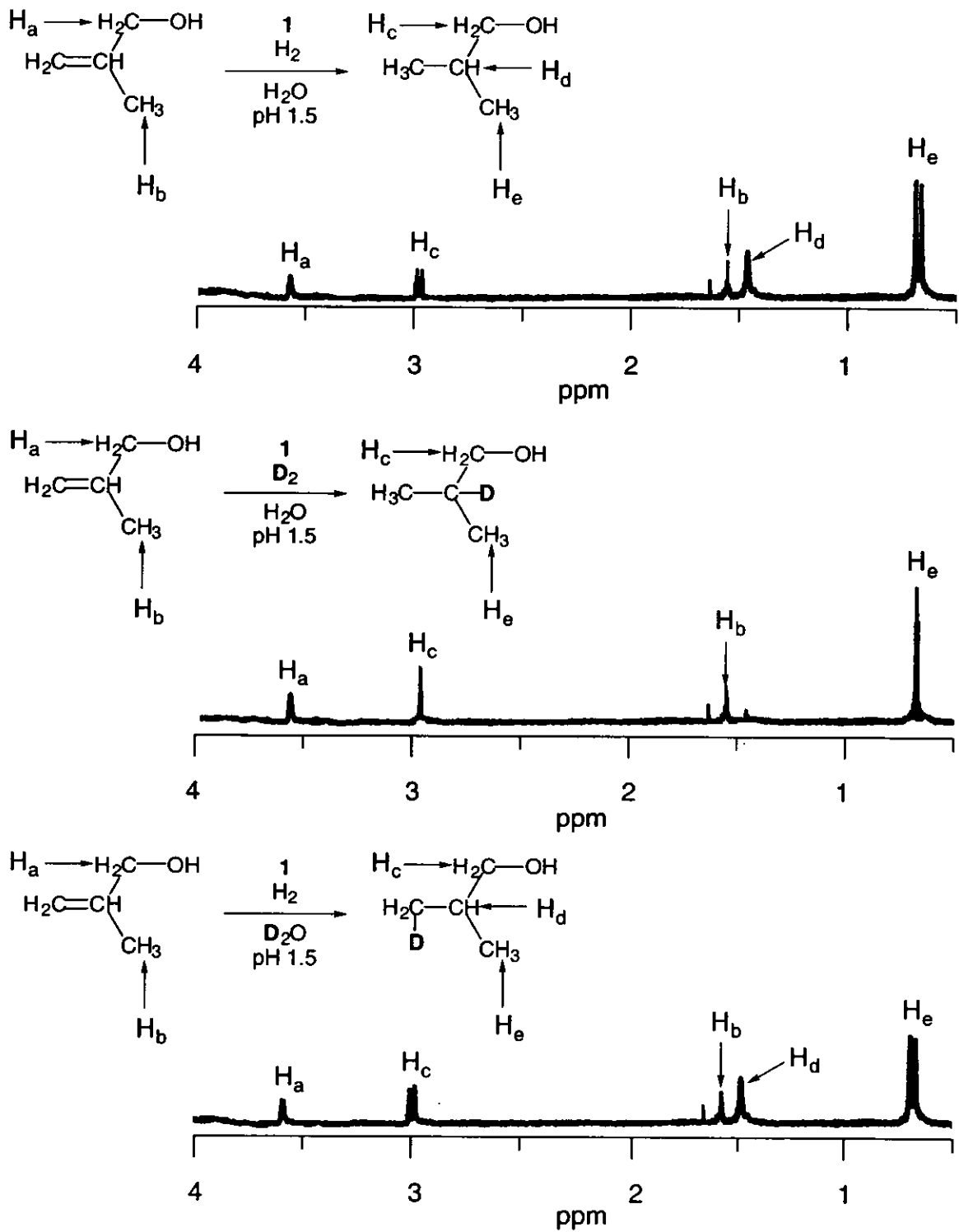


図 6-4. 水素源の確認

反応条件: 1 · SO<sub>4</sub> (10 μmol)、2-メチル-2-プロペン-1-オール(100 μmol)、H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>) (0.5 MPa)、H<sub>2</sub>O(1 mL)、25 °C、5 時間。

### 6. 3. 3 競争反応、経時変化、及び水素圧依存性

図 6-5 に *n*-ブチルアルデヒド(a)と 2-メチル-2-プロペン-1-オール(c)の競争反応の結果を示す。生成物の収率はアルデヒド aの方がアルケン cより高く、pH 2.5及び 1.5 でそれぞれ最大となる。これらの pHは、それぞれ個別に水素化反応を行った時の生成物の収率が最大となる pHと一致する (図 6-1 及び 6-3 参照)。図 6-6 に本水素化反応の経時変化を示す。*n*-ブチルアルデヒド(a)の水素化反応は30分で殆ど完了する。図 6-7 に本水素化反応の水素圧依存性 (水素圧: 0.1 から 0.7 MPa) を示す。

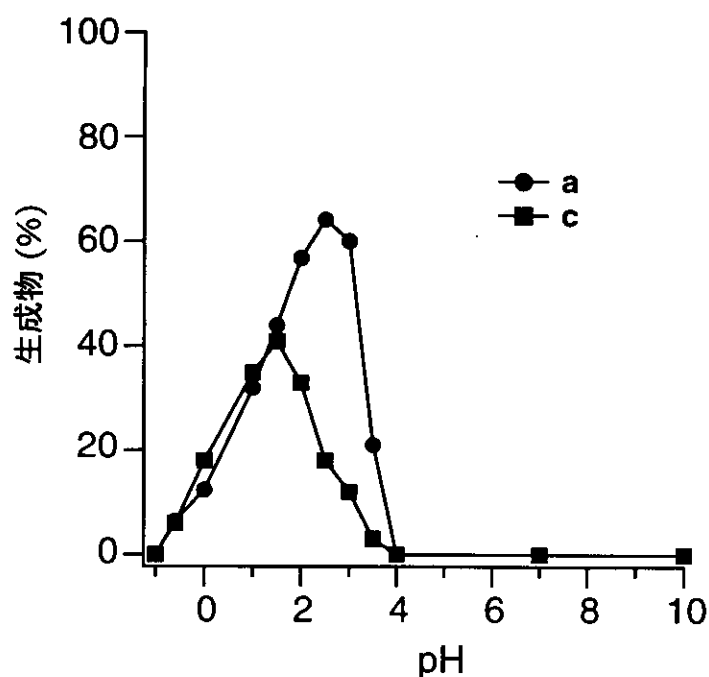


図 6-5. 競争反応

反応条件: 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  ( $5 \mu\text{mol}$ )、水素圧(0.5 MPa)、基質( $100 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$ (1 mL)、30 min、25 °C。

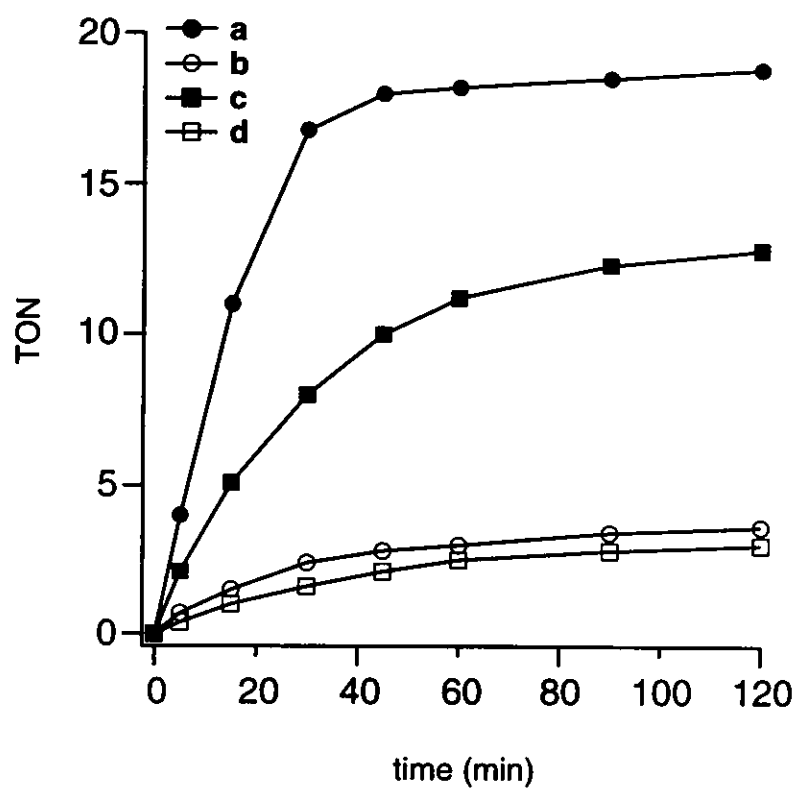


図 6-6. 経時変化

反応条件：錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  (a 及び c:  $5 \mu\text{mol}$ , b 及び d:  $20 \mu\text{mol}$ )、水素圧 ( $0.5 \text{ MPa}$ )、  
 基質 ( $100 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mL}$ )、 $25^\circ\text{C}$ 。

TON : (生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  のモル数)。



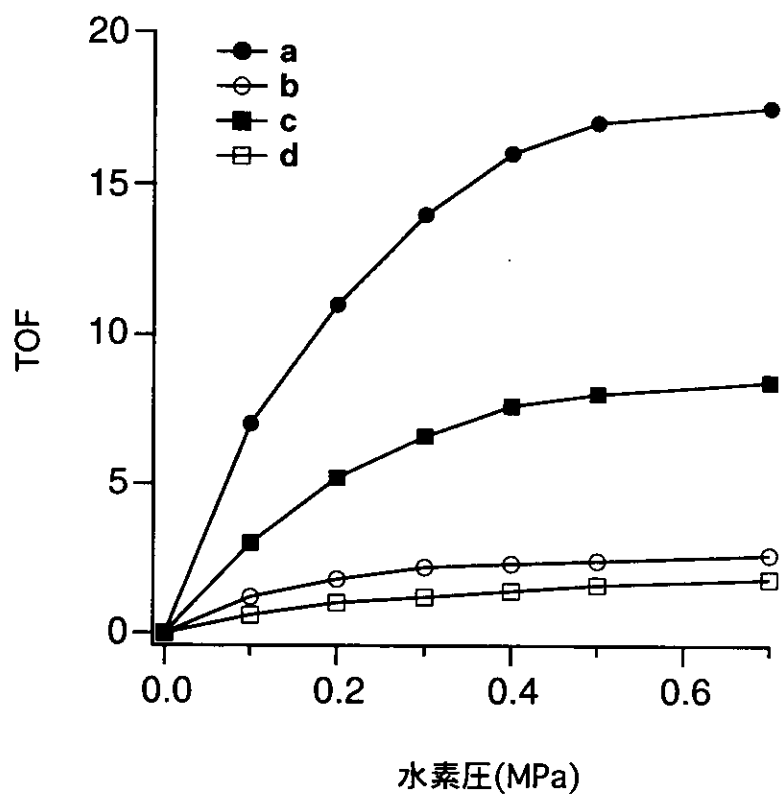


図 6-7. 水素圧依存性

反応条件：錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  (a 及び c:  $5 \mu\text{mol}$ 、b 及び d:  $20 \mu\text{mol}$ )、水素圧 (0.1 - 0.7 MPa)、基質 ( $100 \mu\text{mol}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  (1 mL)、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min。

TOF : (生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  のモル数) / 30 min。

#### 6. 3. 4 ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})(\mu\text{-H})_3]^+$

触媒活性種の構造を明らかにする目的で基質が無い条件で、錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  と  $\text{H}_2$  の反応を pH を変化して行った。その結果、触媒活性種の構造は明らかにできなかったが、pH マイナス 1 から 4 の酸性中で 2 核の触媒不活性なヒドリド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})(\mu\text{-H})_3]^+$  が生成した。ヒドリド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})(\mu\text{-H})_3]^+$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを図 6-8 に示す。また、このヒドリド錯体の pH に依存した収率を図 6-9 に示す。

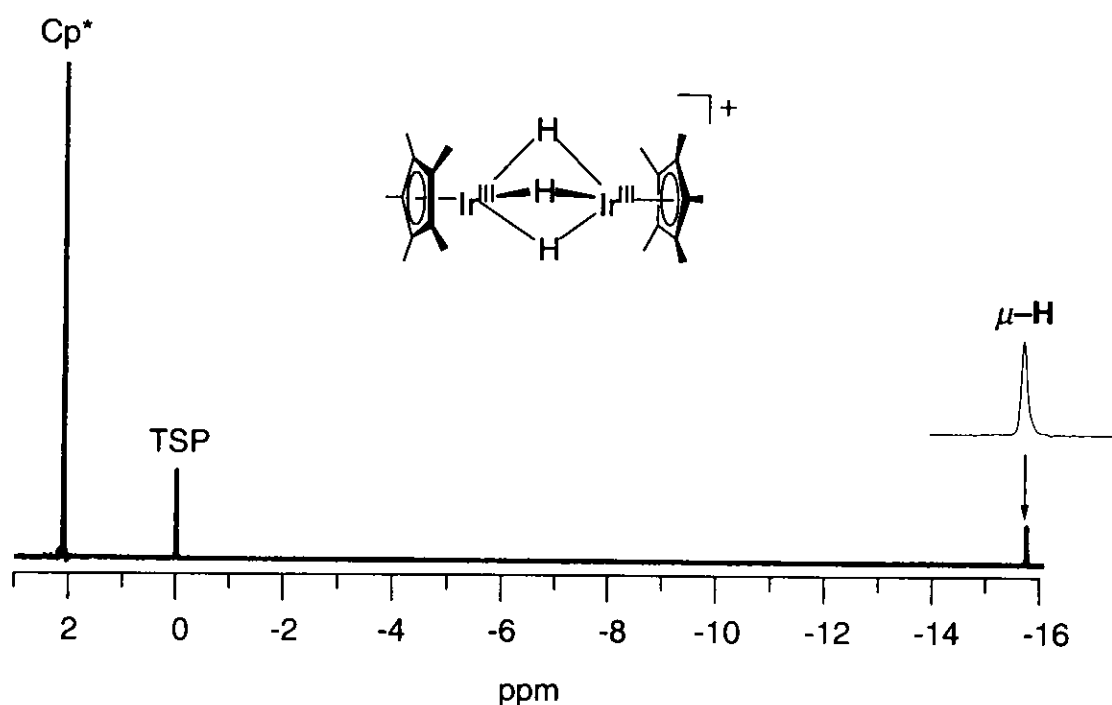


図 6-8. ヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})(\mu\text{-H})_3]^+$ の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

反応条件：錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  ( $10 \mu\text{mol}$ )、水素圧( $0.5 \text{ MPa}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$ ( $1 \text{ mL}$ )、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ min}$ 、pH 2.5。

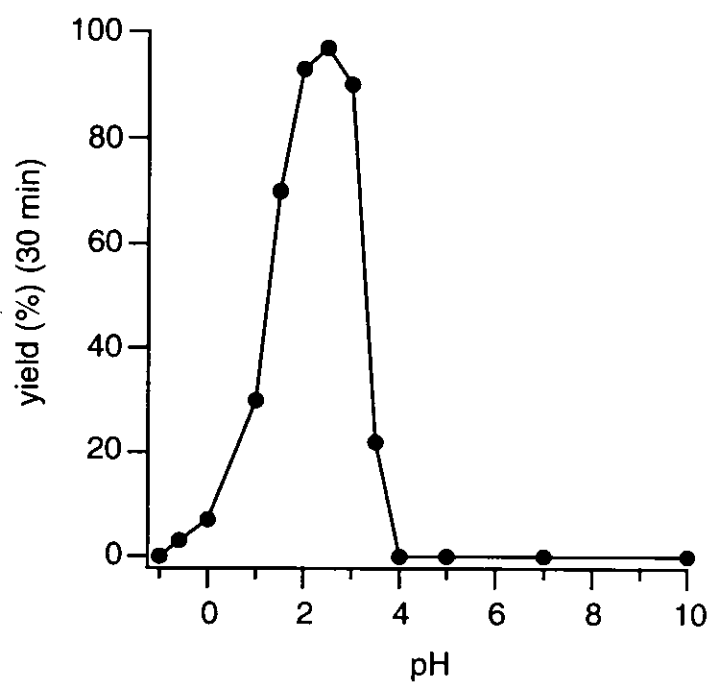


図 6-9. ヒドリド錯体 $[(Cp^*Ir^{III})(\mu-H)_3]^+$ の pH に依存した収率

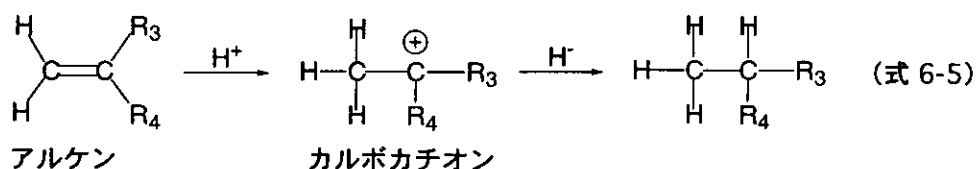
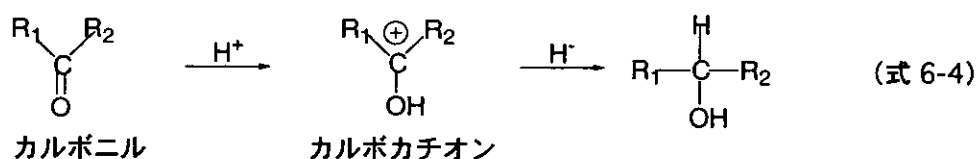
反応条件：錯体  $1 \cdot SO_4$  (10  $\mu$ mol)、水素圧(0.5 MPa)、 $H_2O$ (1 mL)、25  $^{\circ}C$ 、  
30 min。 $^1H$  NMR 測定より収率を算出した。

## 6. 4 考察

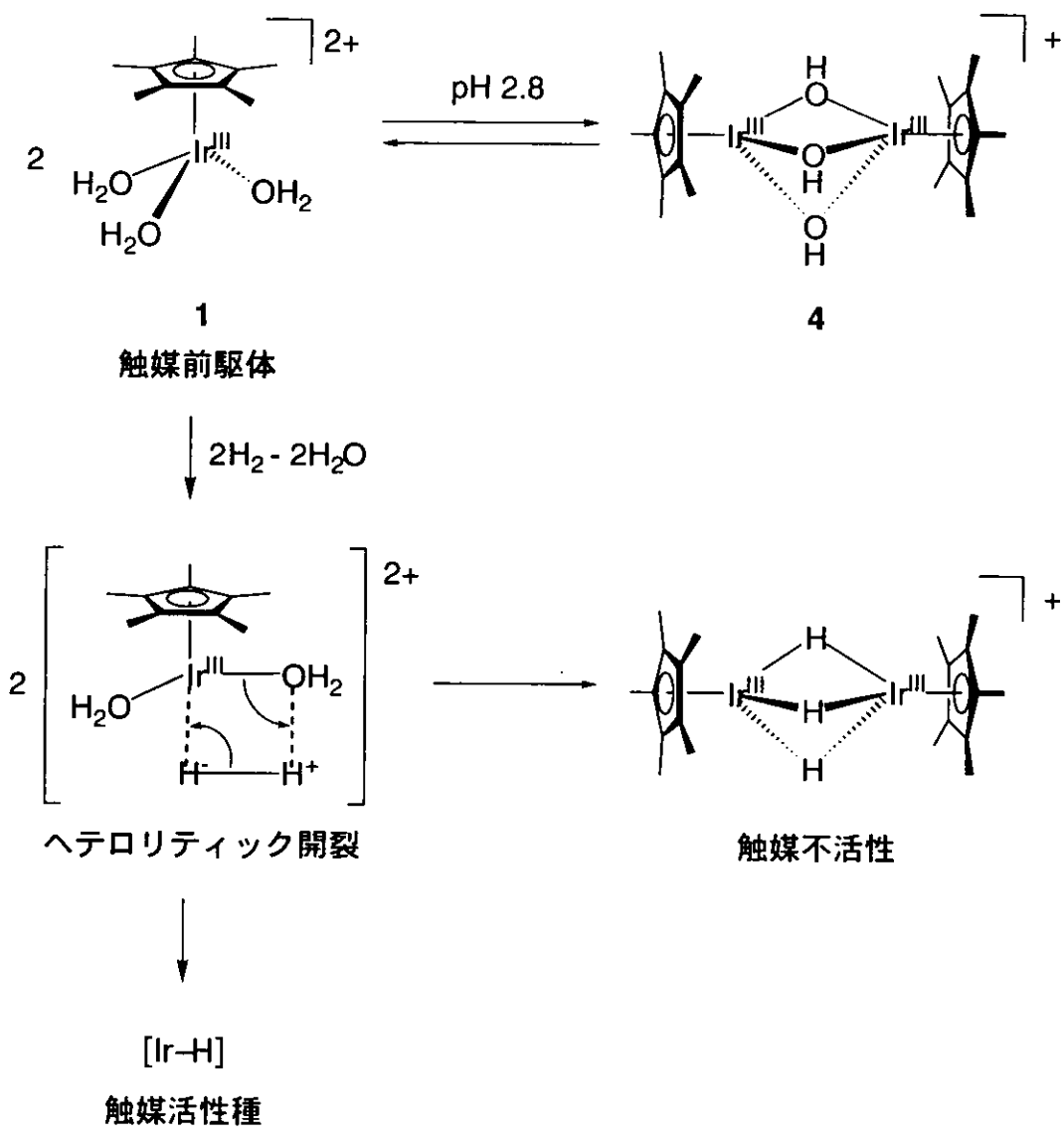
pH マイナス 1 から 4 の酸性中で進行する本水素化反応のメカニズムを以下のように考える。

- (1) 基質がプロトン化され、カルボカチオンを与える。
- (2) 生成したカルボカチオンにヒドリドイオンが移動して生成物を与える。

式 6-4 にはカルボニル化合物の、式 6-5 にはアルケンの反応式をそれぞれ示す。



カルボニル化合物及びアルケンの水素化反応の TOF が最も高い pH は、いずれの基質も pH 2.8 以下であった。この理由として、pH 2.8 以上では触媒前駆体であるアクア錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1) が触媒不活性なヒドロキソ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4) に変化するからであると考えている。また、本水素化反応における触媒活性種の構造は明らかにすることはできなかったが、pH マイナス 1 から 4 の酸性中でヒドリド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})_3]^+$  (触媒不活性) が生成することから、錯体 1 と  $\text{H}_2$  の反応により触媒活性を持つヒドリド種が生成すると考えられる (図 6-10)。このヒドリド種の生成において錯体 1 のアクア配位子は水素分子をヘテロリティックに開裂するための塩基として働いていると考えられる。



触媒前駆体

4

ヘテロリティック開裂

触媒不活性

触媒活性種

図 6-10. 触媒活性を持つヒドリド種の生成

カルボニル化合物の水素化反応において、TOF はアルデヒド a ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 17$ )の方がケトン b ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 2.4$ )より高い。この理由は以下の様に考えられる。アルデヒドから生成するカルボカチオンは、ケトンから生成するカルボカチオンよりヒドリドイオンとの反応性が高いため、アルデヒドの TOF が高くなる。アルケンの水素化反応において、アルケン c 及び d の反応の TOF はそれぞれ pH 1.5 及びマイナス 0.3 の時に最も高く、基質によって反応の pH 選択性が異なる。この理由として、アルケン c はメチル基からの電子供与のためアルケン d よりプロトン化されやすく、容易にカルボカチオンを与え、高い pH で反応が進行すると考えている。本反応条件でアルケン e が水素化されない理由は次の様に考えている。ハロゲン基の誘起効果による電子求引性は共鳴効果による電子供与性より強いいため結果としてアルケン e はプロトン化されにくく水素化されない。アルケン c ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 8.0$ )の TOF は、アルケン d ( $\text{TOF}_{\text{max}} = 1.6$ )より高い。この理由は、アルケン d から生成するカルボカチオンの方が反応性は高いと予想されるが、触媒活性種であるヒドリド種は強酸性中では不安定であるため、結果としてアルケン c の方が TOF は高くなると考えている。

## 6. 5 まとめ

アキア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 (1 \cdot \text{SO}_4)$ を触媒前駆体とする水素化反応はpH マイナス 1 から 4 の酸性中で進行し、基質に依存したpH選択性及び触媒活性を示す。この理由は以下の様に考えられる。

(1) 触媒前駆体である錯体 1 の pH に依存した性質：

錯体 1 は pH 2.8 以上では、触媒不活性なヒドロキソ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+ (4)$  に変化する。従って、本水素化反応は pH 2.8 以下で進行する。

(2) 触媒活性種であるヒドリド種の pH に依存した安定性：

本水素化反応では、触媒活性種（ヒドリド錯体）の構造を明らかにすることはできなかった。これは、低い pH 領域では触媒活性を持つヒドリド種は安定に存在しないためと考えられる。

(3) pH に依存した基質の活性化プロセス：

基質がプロトン化されてカルボカチオンになるためには、より酸性の方が有利であるが、基質のプロトン化されやすさは基質によってそれぞれ異なる。

## 第7章

### 総括



第1章で述べた様に、これまでに有機金属アクア錯体を水溶性触媒として用いる触媒反応の報告例は殆どないが、「有機金属アクア錯体はpHの変化によってその構造及び性質が変化する」という興味深い性質を持つ。そこで、私は「有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用いれば、水の中での触媒反応をpHの変化によって制御できるのではないかと考えた。そして、本研究の目的（最終到達点）を、「有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用い反応をpHの変化によって制御できる水の中での還元反応の開発」と定めて研究を行った。研究を総括するにあたって、掲げた「研究の目的・計画」はどこまで達成できたであろうか。内容を(1)触媒前駆体である有機金属アクア錯体の分子設計・合成、(2)合成したアクア錯体の構造・性質、(3)アクア錯体を触媒前駆体とする水の中での種々の還元反応、に分類して研究を総括する。

#### (1) 触媒前駆体である有機金属アクア錯体の分子設計・合成

有機金属アクア錯体及び配位子の合成は以下の分子設計を基に行った。(i) アクア配位子の数の異なる有機金属アクア錯体を合成する。(ii) アクア錯体の中心金属のルイス酸性及びアクア配位子の  $pK_a$  をコントロールできるように配位子を合成する。そして実際には、アクア配位子の数がそれぞれ3、2、1であるアクア錯体： $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 ·  $\text{SO}_4$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  { 2 ·  $(\text{BF}_4)_2$  }、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  { 3 ·  $(\text{OTf})_2$  }を合成した。

#### (2) 合成したアクア錯体の構造・性質

合成したアクア錯体 1 ·  $\text{SO}_4$ 、2 ·  $(\text{BF}_4)_2$ 、3 ·  $(\text{OTf})_2$  のうち、錯体 1 ·  $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  及び 3 ·  $(\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})$  の結晶構造をX線解析より明らかにした。また、錯体 2 ·  $(\text{BF}_4)_2$  に関しては、合成前駆体である  $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$  の結晶構造をX線解析より明らかにした。 $^1\text{H NMR}$  と pH 滴定の結果より、錯体 1、2、及び 3 は、pH 2.8、4.5、及び 6.6 でそれぞれ対応するヒドロキソ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$  (4)、 $[\{(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})_2\}^{2+}$  (5)、及び  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$  (7) に変化することを明らかにした。また、これらのヒドロキソ錯体 5 ·  $(\text{BF}_4)_2$  及び 7 ·  $\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})_2$  の結晶構造をX線構造解析より明らかにした。アクア錯体からヒドロキソ錯体に変化する pH は 1 < 2 < 3 の順で高くなる。この順番について次の様に考察した。「電子供与性基であるピリジンやピピリジン配位子の錯体 1 への導入により中心金属である

イリジウムイオンのルイス酸性は  $1 > 2 > 3$  の順に高くなり、アクア配位子の  $pK_a$  は  $1 < 2 < 3$  の順で高くなる。従って、アクア錯体からヒドロキソ錯体に変化する pH も  $1 < 2 < 3$  の順で高くなる」と結論した。

### (3) アクア錯体を触媒前駆体とする水の中での種々の還元反応

アクア錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を触媒前駆体とする水の中での種々の還元反応：水素移動型還元反応（第5章参照）と水素化反応（第6章参照）を以下の点に注目して研究を行った。(i) 触媒前駆体 1、2、3 の pH に依存した構造変化。なぜなら、本論文で述べる種々の還元反応において、アクア錯体 1、2、3 は触媒前駆体として働くが、ヒドロキソ錯体 4、5、7 は触媒不活性である。(ii) pH に依存した触媒活性種の生成とその構造。(iii) 反応基質の pH に依存した性質。(iv) 水素移動型還元反応においては、水素源であるギ酸イオンのプロトン化。得られた結果は、第5章に述べたように、種々の水素移動型還元反応において、錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、及び  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  をそれぞれ触媒前駆体として用いると反応の触媒活性は pH 2.8、3.5、及び 5.0 の時にそれぞれ最も高い。また、(生成物のモル数 / 錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$ 、 $2 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 、 $3 \cdot (\text{OTf})_2$  のモル数) / 1 h と定義する TOF は水素移動型還元反応では錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  を触媒前駆体として用いたときに最も高く、還元的アミノ化反応および脱ハロゲン化反応では錯体  $3 \cdot (\text{OTf})_2$  を用いたときに最も高い。さらに本研究では、触媒活性種であるヒドリド錯体： $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]\text{PF}_6$  (**8** ·  $\text{PF}_6$ ) と  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$  (**9**) の構造を  $^1\text{H}$  NMR、ESI マススペクトル、IR、X線構造解析より明らかにした。そして、ヒドリド錯体の生成量の最も高い pH と触媒活性が最も高いときの pH が一致することを示した。また、ヒドリドイオン ( $\text{H}^-$ ) 供与体であるギ酸イオン ( $\text{HCOO}^-$ ) の  $pK_a$  は本反応条件では 2.8 であり、この  $pK_a$  値より低い pH ではギ酸イオンがプロトン化されてギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) となり錯体に付加できないため反応が進行しない。さらに、還元的アミノ化反応では、ギ酸アンモニウム ( $\text{HCOONH}_4$ ) 由来のアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) の  $pK_a$  が 4.7 であり、この  $pK_a$  値より高い pH でなければ反応は進行しない。最後に、第6章では、錯体  $1 \cdot \text{SO}_4$  を触媒前駆体とする水素化反応は pH マイナス 1 から 4 の酸性中で進行し、基質に依存した pH 選択性及び触媒活性を示すことを述べた。

以上、本研究を総括し、当初の研究目的「有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用い反応をpHの変化によって制御できる水の中での還元反応の開発」は達成できたと考えている。

## 引用文献

- 1 Kuntz, E. G. *Chemtech September 1987*, 570-575.
- 2 Barton, M.; Atwood, J. D. *J. Coord. Chem.* **1991**, *24*, 43-67.
- 3 Samuelson, A. G. *Current Science* **1992**, *63*, 547-550.
- 4 Kalck, P.; Monteil, F. *Advances in Organometallic Chemistry* **1992**, 219-284.
- 5 Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524-1544.
- 6 Lubineau, A.; Augé, J.; Queneau, Y. *Synthesis* **1993**, 741-760.
- 7 Chaloner, P. A.; Esteruelas, M. A.; Joó, F.; Oro, L. A. In *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, p. 287.
- 8 Süss-Fink, G.; Meister, A.; Meister, G. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 97-111.
- 9 Horvák, I. T.; Joó, F. In *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1995**, p. 317.
- 10 Roundhill, D. M. *Advances in Organometallic Chemistry* **1995**, *38*, 155-188.
- 11 Joó, F.; Kathó, Á. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1997**, *116*, 3-26.
- 12 Li, C.-J.; Chan, T.-H. In *Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1997**, p. 199.
- 13 Comils, B.; Herrmann, W. A.; Eckl, R. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 27-33.
- 14 Comils, B.; Herrmann, W. A. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, P. 615.
- 15 Augá, J.; Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V.; Fringuelli, F.; Gajewski, J. J.; Garner, P. P.; Grieco, P. A.; Kobayashi, S.; Lubineau, A.; Parker, D. T.; Piematti, O.; Pizzo, F.; Queneau, Y. In *Organic Synthesis in Water*, (Ed.: P. A. Grieco), Thomson Science, London, **1998**, p. 310.
- 16 Joó, F.; Kovás, J.; Kathó, Á.; Béyei, A. C.; Decuir, T.; Darensbourg, D. J. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 1-45.
- 17 Comils, B. *Organic Process Research & Development* **1998**, *2*, 121-127.
- 18 Brieger, G.; Nestrück, T. J. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 564-580.
- 19 Joó, F.; Beck, M. T. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1975**, *2(3)*, 257-263.
- 20 Dror, Y.; Manassen, J. *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 219-222.
- 21 Borowski, A. F.; Cole-Hamilton, Wilkinson, G. *Nouveau J. De Chimie* **1977**, *2(2)*, 137-144.
- 22 Joó, F.; Tóth, Z.; Beck, M. T. *Inorganica Chimica Acta* **1977**, *25*, L61-L62.
- 23 Nuzzo, R. G.; Feitler, D.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101(13)*, 3683-3685.
- 24 Joó, F.; Tóth, Z. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 369-383.
- 25 Tóth, Z.; Joó, F.; Beck, T. *Inorganica Chimica Acta* **1980**, *42*, 153-161.
- 26 Bar, R.; Sasson, Y. *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1709-1710.
- 27 Watanabe, Y.; Ohta, T.; Tsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441-2444.
- 28 Smith, R. T.; Ungar, R. K.; Sanderson, L. J.; Baird, M. C. *Organometallics* **1983**, *2*, 1138-1144.
- 29 Bar, R.; Sasson, Y. *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 327-332.
- 30 Joo, F.; Somsak, L.; Beck, T. *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 71-75.
- 31 Amrani, Y.; Sinou, D. *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 231-233.
- 32 Benhamza, R.; Amrani, Y.; Sinou, D. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C37-C39.
- 33 Sinou, D.; Amrani, Y. *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 319-327.
- 34 Sinou, D. *Bull. De La Soc. Chim. De Fra.* **1986**, 480-486.

- 35 Alario, F.; Amrani, Y.; Colleuille, Y.; Dang, T. P.; Jenck, J.; Morel, D.; Sinou, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 202-203.
- 36 Nagel, U.; Kinzel, E. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1731-1733.
- 37 Larpent, C.; Dabard, R.; Patin, H. *Tetrahedron Letters* **1987**, *28*, 2507-2510.
- 38 Larpent, C.; Dabard, R.; Patin, H. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1987**, *304*, 1055-1057.
- 39 Larpent, C.; Patin, H. *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 191-195.
- 40 Joó, F.; Béneyi, A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, C19-C21
- 41 Lecomte, L.; Sinou, D. *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, L21-L24.
- 42 Lecomte, L.; Sinou, D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 277-284.
- 43 Amrani, Y.; Lecomte, L.; Sinou, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 542-547.
- 44 Béneyi, A.; Joó, F. *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151-163.
- 45 Tóth, I.; Hanson, B. E.; Davis, M. E. *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, *1*, 913-930.
- 46 Tóth, I.; Hanson, B. E.; Davis, M. E. *Catalysis Letters* **1990**, *5*, 183-188.
- 47 Tóth, I.; Hanson, B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 109-117.
- 48 Grosselin, J. M.; Mercier, C. *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, L25-L27
- 49 Fache, E.; Senocq, F.; Santini, C.; Basset, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1776-1777.
- 50 Larpent, C.; Patin, H. *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 65-73.
- 51 Sinou, D.; Safi, M.; Claver, C.; Masdeu, A. *J. Mol. Catal.* **1991**, *68*, L9-L12
- 52 Laghmari, M.; Sinou, D. *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, L15-L18.
- 53 Grosselin, J. M.; Mercier, C.; Allmang, G.; Grass, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 2126-2133.
- 54 Darensbourg, D. J.; Joó, F.; Kannisto, M.; Kathó, Á.; Reibenspies, J. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1990-1993.
- 55 Chan, W.-C.; Lau, C.-P.; Cheng, L.; Leung, Y.-S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 103-106.
- 56 Meister, G.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3215-3223.
- 57 Bakos, J.; Karaivanov, R.; Laghmari, M.; Sinou, D. *Organometallics* **1994**, *13*, 2951-2956.
- 58 Darensbourg, D. J.; Joó, F.; Kannisto, M.; Kathó, Á.; Reibenspies, J. H.; Daigle, D. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 200-208.
- 59 Kumar, A.; Oehme, G.; Roque, J. P.; Schwarze, M.; Selke, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2197-2199.
- 60 Darensbourg, D. J.; Stafford, N. W.; Joó, F.; Reibenspies, J. H. *J. Organometal. Chem.* **1995**, *488*, 99-108.
- 61 Kolaric, S.; Sunjic, V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *111*, 239-279.
- 62 Menashe, N.; Salant, E.; Shvo, Y. *J. Organometal. Chem.* **1996**, *514*, 97-102.
- 63 Joó, F.; Náasdi, L.; Béneyi, A. C.; Darensbourg, D. J. *J. Organometal. Chem.* **1996**, *512*, 45-50.
- 64 Sánchez-Delgado, R. A.; Medina, M.; López-Linares, F.; Fuentes, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 167-177.
- 65 Fidalgo, E. G.; Plasseraud, L.; Süss-Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 5-12.
- 66 Nomura, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 1-28.
- 67 Joó, F.; Kovács, J.; Béneyi, A. Cs.; Kathó, A. *Catalysis Today* **1998**, *42*, 441-448.
- 68 Joó, F.; Kovács, J.; Béneyi, A. C.; Kathó, Á. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 969-970.
- 69 Mieczysławska, E.; Trzeciak, A. M.; Grzybek, R.; Ziolkowski, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 203-212.
- 70 Yonehara, K.; Hashizume, T.; Mori, K.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5593-5598.
- 71 Yonehara, K.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9381-9385.

- 72 Jiang, H.; Xu, Y.; Liao, S.; Yu, D.; Chen, H.; Li, X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 147-152.
- 73 Tin, K-C.; Wong, N-B.; Li, R-X.; Li, Y-Z.; Li, X-J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *137*, 113-119.
- 74 Miquel-Serrano, M. D.; Masdeu-Bultó, A. M.; Claver, C.; Sinou, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, 49-55.
- 75 Ellis, D. J.; Dyson, P. J.; Parker, D. G.; Welton, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *150*, 71-75.
- 76 Mieczynska, E.; Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *148*, 59-68.
- 77 Rojas, I.; Linares, F. L.; Valencia, N.; Bianchini, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 1-6.
- 78 Hanson, B. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185/186*, 795-807.
- 79 Tin, K-C.; Wong, N-B.; Li, R-X.; Li, Y-Z.; Hu, J-Y.; Li, X-J. *J. Mol. Catal.* **1999**, *137*, 121-125.
- 80 Gao, J.-X.; Xu, P.-P.; Yi, X.-D.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *147*, 99-104.
- 81 Fukuoka, A.; Kosugi, W.; Morishita, F.; Hirano, M.; McCaffrey, L.; Henderson, W.; Komiya, S. *Chem. Commun.* **1999**, 489-490.
- 82 Malmström, T.; Andersson, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 259-270.
- 83 López-Linares, F.; Gonzalez, M. G.; Páez, D. E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 61-69.
- 84 Malmström, T.; Wendt, O. F.; Andersson, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2871-2875.
- 85 Rojas, I.; Linares, F. L.; Valencia, N.; Bianchini, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 1-6.
- 86 Laurency, G.; Joó, F.; Nadasdi, L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5093-5088.
- 87 Borrmann, T.; Roesky, H. W.; Ritter, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *153*, 31-48.
- 88 Yang, Z.; Ebihara, M.; Kawamura, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 509-514.
- 89 Fan, Q-H.; Deng, G-J.; Chen, X-M.; Xie, W-C.; Jiang, D-Z.; Liu, D-S.; Chan, A. S. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 37-43.
- 90 Schulz, J.; Roucoux, A.; Patin, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618-624.
- 91 Kovás, J.; Todd, T. D.; Reibenspies, J. H.; Joó, F.; Darensbourg, D. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 3963-3969.
- 92 Arterburn, J. B.; Pannala, M.; Gonzalez, A. M.; Chamberlin, R. M. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 7847-7849.
- 93 Robert, F.; Oehme, G.; Grassert, I.; Sinou, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 127-132.
- 94 Joó, F.; Laurency, G.; Karády, P.; Elek, J.; Nádasdi, L.; Roulet, R. *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, *14*, 857-859.
- 95 Kathó, A.; Carmona, D.; Viguri, F.; Remacha, C. D.; Kovács, J.; Joó, F.; Oro, L. A. *J. Organometal. Chem.* **2000**, *593/594*, 299-306.
- 96 Joó, F.; Kovás, J.; Béyey, A. C.; Náasdi, L.; Laurency, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 193-199.
- 97 Faure, M.; Vallina, A. T.; Stoeckli-Evans, H.; Süß-Fink, G. *J. Organometal. Chem.* **2001**, *621*, 103-108.
- 98 大江浩一、米原宏司、植村榮 *有機合成化学協会誌* **2001**, *59*, 185-193.
- 99 Bianchini, C.; Barbaro, P.; Scapacci, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 26-33.
- 100 Tanchoux, N.; Bellefon, C. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1495-1502.
- 101 Loch, J. A.; Borgmann, C.; Crabtree, R. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *170*, 75-80.
- 102 Borsla, A.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Catalysis Today* **2001**, *66*, 389-395.
- 103 Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190/192*, 883-900.
- 104 Zimmermann, B.; Herwig, J.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2372-2375.
- 105 Schaffrath, H.; Keim, W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *140*, 107-113.
- 106 Chandrasekhar, S.; Reddy, C. R.; Ahmed, M. *Synlett*, **2000**, *11*, 1655-1657.

- 107 Okano, T.; Moriyama, Y.; Konishi, H.; Kiji, J. *Chem. Lett.* **1986**, 1463-1466.
- 108 Ram, S.; Ehrenkauf, R. E. *Synthesis* **1988**, 91-95.
- 109 Grushin, V. V.; Alper, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 1620-1622.
- 110 Ben-David, Y.; Gozin, M.; Portnoy, M.; Milstein, D. *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 173-180.
- 111 Marques, C. A.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1993**, 529-533.
- 112 Marques, C. A.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5256-5260.
- 113 Paetzold, E.; Oehme, G. *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 181-184.
- 114 Stiles, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5381-5385.
- 115 Maitra, U.; Sarma, K. D. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 7861-7862.
- 116 Marques, C. A.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3830-3837.
- 117 Rajagopal, S.; Spatola, A. F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1347-1355.
- 118 Marques, C. A.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2430-2435.
- 119 Marques, C. A.; Rogozhnikova, O.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1995**, *96*, 301-309.
- 120 Bényei, A. Cs.; Lehel, S.; Joó, F. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1997**, *116*, 349-354.
- 121 Hermann, W. A.; Fischer, R. W.; Scherer, W.; Rauch, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157-1160.
- 122 Murray, R. W.; Iyanar, K.; Chen, J.; Wearing, J. T. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 805-808.
- 123 Hermann, W. A.; Correia, J. D. G.; Rauch, M. U.; Artus, G. R. J.; Kühn, F. E. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1997**, *118*, 33-45.
- 124 Rudler, H.; Gregorio, J. R.; Denise, B.; Vaissemann, J. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 295-299.
- 125 Bressan, M.; Celli, N.; d'Alessandro, N.; Liberatore, L.; Morvillo, A.; Tonucci, L. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593/594*, 416-420.
- 126 Li, C.-J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2023-2035.
- 127 Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- 128 Genet, J. P.; Savignac, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305-317.
- 129 Koelle, U. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 623-650.
- 130 Fischer, R. D.; Klähne, E.; Sienel, G. R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 99-111.
- 131 Coutts, S. P.; Kautzner, B.; Wailes, P. C. *Aust. J. Chem.*, **1969**, *22*, 1137-1141.
- 132 Thewalt, U.; Schleussner, G. *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 531.
- 133 Thewalt, U.; Kebbel, B. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 59-66.
- 134 Döppert, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, C3-C4.
- 135 Thewalt, U.; Klein, H.-P. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 297-307.
- 136 Klein, H.-P.; Thewalt, U. *Z. anorg. all. Chem.* **1981**, *476*, 62-68.
- 137 Hillhouse, G. L.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5472-5478.
- 138 Thewalt, U.; Lasser, W. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 341-347.
- 139 Toney, J. H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 947-953.
- 140 Lasser, W.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 201-210.
- 141 Lasser, W.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 69-77.
- 142 Klima, S.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 77-81.
- 143 Thewalt, U.; Honold, B. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 291-303.
- 144 Erker, G.; Sarter, C.; Werner, S.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C55-C58.
- 145 Döppert, K. *Naturwissenschaften.* **1990**, *77*, 19-24.

- 146 Thewalt, U.; Schinnerling P. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 191-195.
- 147 Hollis, T. K.; Robinson, N. P.; Bosnich. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5464-5466.
- 148 Howard, W. A.; Parkin, G. *Polyhedron* **1993**, *12(10)*, 1253-1256.
- 149 Yang, P.; Cuo, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185/186*, 189-211.
- 150 Toney, J. H.; Brock, C. P.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7263-7274.
- 151 Schloter, K.; Nagel, U.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3775-3782.
- 152 Spreer, L. O.; Shah, I. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4025-4027.
- 153 Sünkel, K.; Urban, G. Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 231-240.
- 154 Kuo, L. Y.; Kanatzidis, M. G.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7207-7209.
- 155 Kuo, L. Y.; Kanatzidis, M. G.; Sabat, K.; Tipton, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9027-9045.
- 156 Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Khalsa, G. R. K.; Sluys, L. S. V. D.; Kiss, G.; Hoff, C. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3390-3404.
- 157 Balzarek, C.; Tyler, D. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2406-2408.
- 158 Balzarek, C.; Weakley, T. J. R.; Kuo, L. Y.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 2927-2931.
- 159 Kuo, L. Y.; Barnes, L. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 814-817.
- 160 Kuo, L. A.; Perera, N. M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2103-2106.
- 161 Snow, M. R.; Wimmer, F. L. *Inorganica Chimica Acta* **1980**, *44*, L189-L190.
- 162 Bamford, C. H.; Coldbeck, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 4-8.
- 163 Raab, K.; Olgemoller, B.; Schloter, K.; Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 81-86.
- 164 Horn, E.; Snow, M. R. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1375-1393.
- 165 Hermann, W. A.; Fischer, R. W.; Scherer, W.; Rauch, M. U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157-1160.
- 166 Alberto, R.; Egli, A.; Abram, U.; Hegetschweiler, K.; Gramlich, V.; Schubiger, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2815-2820.
- 167 Hermann, W. A.; Fischer, R. W.; Rauch, M. U.; Scherer, W. *J. Mol. Catal. A.* **1994**, *86*, 243-266.
- 168 Hermann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149-174.
- 169 Egli, A.; Hegetschweiler, K.; Alberto, R.; Abram, U.; Schibli, R.; Hedinger, R. Gramlich, V.; Kissner, R.; Schubiger, P. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 1833-1840
- 170 Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7987-7988.
- 171 Alberto, R.; Schibli, R.; Waibel, R.; Abram, U.; Schubiger, A. P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190/192*, 901-919.
- 172 Zelonka, R. A.; Baird, M. C. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063-3072.
- 173 Hung, Y.; Kung, W.-J.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 457-463.
- 174 Arthur, T.; Robertson, D. R.; Tocher, D. A.; Stephenson, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 389-400.
- 175 Bernhard, P.; Bürgi, H.-B.; Hauser, J.; Lehmann, H.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3936-3941.
- 176 Hoyano, J. K.; May, C. J.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3095-3099.
- 177 Stebler-Röthlisberger, M.; Ludi, A. *Polyhedron* **1986**, *5(6)*, 1217-1221.
- 178 Stebler-Röthlisberger, M.; Hummel, W.; Pittet, P.-A.; Bürgi, H.-B.; Ludi, A.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1358-1363.
- 179 Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542-7543.
- 180 Rapaport, I.; Helm, L.; Merbach, A. E.; Bernhard, P.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 873-879.
- 181 Bergmeister, J. J.; Hanson, B. E.; Merola, J. S. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4831-4833.



- 182 Tahiri, A.; Guerchais, V.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C47-C51.
- 183 Dombek, B. D.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem. Acta*, **1972**, 345-347.
- 184 McGrath, D. V.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3611-3613.
- 185 Ganja, E. A.; Rauchfuss, T. B.; Stern, C. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 270-275.
- 186 Steed, J. W.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1609-1610.
- 187 Kölle, U.; Flunkert, G.; Görissen, R.; Schmidt, M. U.; Englert, U. *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 440-442.
- 188 Laurency, G.; Merbach, A. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 187-189.
- 189 Kavanagh, B.; Steed, J. W.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 327-335.
- 190 Mandal, S. K.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3851-3854.
- 191 Wache, S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 235-240.
- 192 Akita, M.; Terada, M.; Tanaka, M.; Morooka, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 255-261.
- 193 Cariati, E.; Lucenti, E.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Ugo, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 4122-4124.
- 194 Jahncke, M.; Meister, G.; Rheinwald, G.; Stoekli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 1137-1143.
- 195 Funaioli, T.; Cavazza, C.; Marchetti, F.; Fachinetti, G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3361-3368.
- 196 Meier, U. C.; Scopelliti, R.; Solari, E.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3816-3822.
- 197 Schwarzenbach, G.; Boesch, J.; Egli, H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2141-2156.
- 198 Kang, J. W.; Maitlis, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 127-133.
- 199 Cook, J.; Hamlin, J. E.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 144-145.
- 200 Hirai, K.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 203-211.
- 201 Cook, J.; Hamlin, J. E.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2342-2352.
- 202 Cook, J.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 924-925.
- 203 Nutton, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1997-2002.
- 204 Nutton, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 313-332.
- 205 Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2335-2338.
- 206 Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2339-2341.
- 207 Kölle, U.; Fuss, B. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 753-762.
- 208 Ruppert, R.; Herrmann, S.; Steckhan, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1150-1151.
- 209 Ziesel, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 16-17.
- 210 Youinou, M.-T.; Ziesel, R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 197-208.
- 211 Koelle, U. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *292*, 217-229.
- 212 Schneider, J.; Elias, H.; Kölle, U. *J. Serb. Chem. Soc.* **1990**, *55(12)*, 695-700.
- 213 Ziesel, R.; *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 844-847.
- 214 Steckhan, E.; Herrmann, S.; Ruppert, R.; Dietz, E.; Frede, M.; Spika, E. *Organometallics* **1991**, *10*, 1568-1577.
- 215 Kölle, U.; Kläui, W. *Z. Naturforsch* **1991**, *46b*, 75-83.
- 216 Westerhausen, V. D.; Herrmann, S.; Hummel, W.; Steckhan, E. *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1529-1531.
- 217 Smith, D. P.; Baralt, E.; Morales, B.; Olmstead, M. M.; Maestre, M. F.; Fish, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10647-10649.
- 218 Ziesel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 118-127.

- 219 Kennedy, A. R.; Cross, R. J.; Muir, K. W. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *231*, 207-211.
- 220 Kölle, U.; Görissen, R.; Wagner, T. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 911-917.
- 221 Daddi, L.; Elias, H.; Frey, U.; Hörnig, A.; Koelle, U.; Merbach, A. E.; Paulus, H.; Schneider, J. S. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 306-315.
- 222 Eisen, M. S.; Haskel, A.; Chen, H.; Olmstead, M. M.; Smith, D. P.; Maestre, M. F.; Fish, R. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 2806-2812.
- 223 Ogo, S.; Chen, H.; Olmstead, M. M.; Fish, R. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2009-2013.
- 224 Boca, R.; Elias, H. *Polyhedron* **1996**, *15*, 2425-2431.
- 225 Boyer, P. M.; Roy, C. P.; Bielski, J. M.; Merola, J. S. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *245*, 7-15.
- 226 Lo, H. C.; Buriez, O.; Kerr, J. B.; Fish, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1429-1432.
- 227 Cayemittes, S.; Poth, T.; Fernandez, M. J.; Lye, P. G.; Becker, M.; Elias, H.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4309-4316.
- 228 Hollmann, F.; Schmid, A.; Steckhan, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 169-171.
- 229 Poth, T.; Paulus, H.; Elias, H.; Dücker-Benfer, C.; Eldik, R. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1361-1369.
- 230 Wada, M.; Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 487-488.
- 231 Amini, M. M.; Rheingold, A. L.; Taylor, R. W.; Zuckerman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7289-7291.
- 232 Valle, G.; Plazzogna, G.; Ettore, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1271-1273.
- 233 Mitra, A.; Knobler, C. B.; Johnson, S. E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1076-1077.
- 234 Hippel, I.; Jones, P. G.; Blaschette, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 63-67.
- 235 Johnson, S. E.; Knobler, C. B. *Organometallics* **1994**, *13*, 4928-4938.
- 236 Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Couce, M. D.; Martinez, G.; Sordo, J.; Varela, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 165-172.
- 237 Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Couce, M. D.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Taboada, C.; Vázquez-López, E. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 946-951.
- 238 Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, and Yoshihito Watanabe *Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474.
- 239 Makihara, N.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 497-500.
- 240 Ogo, S.; Makihara, N.; Kaneko, Y.; Watanabe, Y. *Organometallics* 投稿中.
- 241 Jacobson, R. *Private Communication* **1995-1998**.
- 242 Armstrong, R. S.; Beattie, J. K.; Best, S. P.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1973-1975.
- 243 Flenburg, C.; Simonsen, K.; Skov, L. K. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 862-866.

## 発表論文リスト

- 1 pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds with  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) as a Catalyst Precursor and  $\text{HCOONa}$  as a Hydrogen Donor in Water  
*Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474  
Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, and Yoshihito Watanabe
- 2 pH-Selective Hydrogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds and Alkenes with  $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) as a Catalyst Precursor in Very Acidic Media  
*Organometallics* **2001**, *20*, 497-500  
Nobuyuki Makihara, Seiji Ogo, and Yoshihito Watanabe
- 3 pH-Dependent Transfer Hydrogenation, Reductive Amination, and Dehalogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds and Alkyl Halides Promoted by  $\text{Cp}^*\text{Ir}$  Complexes  
*Organometallics* 出版中  
Seiji Ogo, Nobuyuki Makihara, Yuichi Kaneko, and Yoshihito Watanabe

## 謝辞

本研究は、総合研究大学院大学在籍中に分子科学研究所において渡辺芳人教授の御指導のもとに行ったものです。長きにわたり御指導、御鞭撻を頂きました渡辺芳人教授に心から感謝申し上げます。また、本研究を行うに当たり直接御指導頂きました小江誠司博士に心から感謝申し上げます。

本研究に関し適切な御助言を頂きました大阪市立大学の磯邊清教授に厚くお礼申し上げます。配位子の合成に関して、適切な御助言をして頂きました高知大学の金子雄一博士に厚くお礼申し上げます。

元素分析を行って頂きました分子科学研究所の野村幸代氏、牧田誠二氏に感謝申し上げます。また、様々な事務手続きを行って下さいました分子科学研究所秘書課の谷澤三佐子さん、太田明代さんに感謝申し上げます。

豊橋技術科学大学在籍中に御指導頂きました西山久雄教授、応用有機化学研究室の皆様方に感謝申し上げます。

本研究が、分子科学研究所関連領域第一研究室の職員、諸先輩、同級生、後輩諸君の多くの方の支えの上に成し遂げられましたことをここに銘記し、お世話になりました方々に感謝致します。

最後になりましたが、長きにわたり御支援を頂きました両親に感謝致します。

2001年9月

牧原 伸征