

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05460

研究課題名(和文)カリックスアレーンのCH結合活性化で誘導される有機金属錯体の特性

研究課題名(英文) Properties of Organometallic Complexes Derived from CH Bond Activation of Calixarenes

研究代表者

石井 洋一 (Ishii, Youichi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：40193263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：安定な 3-0,C,0三座配位型カリックス[4]アレーンの錯体である $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu})_4(\text{CH})(\text{CH}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3\}]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$)の合成に初めて成功した。このうち、Ir錯体では2等量の XyNC との反応により Cp^* 配位子が 5から 1へと変化し、 $(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{CNXy})_2$ 錯体を与えた。さらにもう1等量のイソシアニドを反応させると Cp^*H の解離が進行した。このような Cp^* の環スリップは極めて珍しく、本反応系は4-10族遷移金属からの Cp^* の段階的解離を直接観測できた最初の例である。OH基の柔軟な配位がこの特異な挙動を促進していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The first examples of $(\kappa^3\text{-O,C,O})$ tridentate calix[4]arene transition metal complexes $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu})_4(\text{CH})(\text{CH}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3\}]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) that are stable both in the solid state and in solution were synthesized. The reaction of the Ir complex with 2 equiv of xylyl isocyanide afforded the $(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{CNXy})_2$ complex in which the Cp^* ligand is slipped from an $(\eta^5\text{-})$ to an $(\eta^1\text{-})$ fashion, although ring slippage of $(\eta^5\text{-Cp}^*)$ ligand is by far uncommon compared with that of Cp. The reaction of the $(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Ir}$ complex with additional 1 equiv of isocyanide resulted in the liberation of the Cp^* ligand as Cp^*H , which is confirmed by $^1\text{H NMR}$. This study provides the first observation of stepwise dissociation of Cp^* ligand from group 4-10 transition metals via $(\eta^1\text{-})$ coordination. This unique phenomenon seems to be facilitated by flexible coordination of an OH group in the C-metallated calix[4]arene ligand.

研究分野：有機金属化学

キーワード：カリックスアレーン イリジウム ロジウム CH結合活性化 Cp^* 配位子 ハプテシティ変化

1. 研究開始当初の背景

有機金属錯体の物性や反応性、触媒活性は、その配位子により制御が可能である。特に最近には $\kappa N, \kappa C, \kappa N$ -ピンスー型配位子を持つ錯体に代表されるように、CH 結合活性化を経て合成される有機金属種が優れた反応性や触媒活性を示すことが明らかとなり、注目されている。これらの錯体では、本来金属に配位しやすいドナー原子の金属中心への配位を鍵として、分子内の CH 結合活性化・炭素-金属結合形成を経て、配位子の多座配位が完成する。さまざまなドナー原子を含む配位子が設計合成されているが、CH 結合活性化に有利な sp^2 炭素骨格が主に利用されていることから、*mer* の立体化学を持つものが一般的であった。

一方、筆者らは以前、カリックスアレーンの lower-rim と呼ばれる水酸基部分への後周期遷移金属錯体の導入を検討し、Rh (I) 錯体を導入した場合に、Rh 中心がカリックスアレーン分子の環内メチレン基とアゴスティック相互作用を起こすことを見出していた¹⁾。しかし、この際には CH 結合の活性化には至らず、また、その後の多くの研究者による検討でも、環内メチレン基の CH 結合活性化が達成された例は極めて限定されていた。もし、環内 CH_2 基の活性化が効率的に行えれば、カリックスアレーンの O および C 原子を配位原子とする新たな多座配位子が設計できる。この場合、水酸基の脱プロトン化度合により配位子の電荷は形式的に -1 から -3 まで変化できるため、柔軟な電荷制御が可能である。また、CH 結合活性化を経る配位子としては比較的例の少ない *fac* の立体化学をもつ 3 座配位子が合成できる。さらに、水酸基が解離することにより、容易に空の配座を形成できるという特性も期待される。

最近当研究室では、 $Cp^*Rh(III)$ および $Cp^*Ir(III)$ 錯体が、錯体上の Ph および Me 基へのアルキンの挿入と、それに続く金属の 1,4- および 1,3- 転位を行うことを見出し、その特性について検討してきた²⁾。この過程で、これらの金属種が sp^2 -CH のみならず、 sp^3 -CH の活性化にも高い活性を示すことを明らかにしている。そこで本研究では、従来達成されていなかったカリックスアレーンの環内 CH_2 基の CH 結合活性化を $Cp^*Rh(III)$ および $Cp^*Ir(III)$ を用いて達成できると考えた。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、カリックスアレーン類と $Cp^*Rh(III)$ および $Cp^*Ir(III)$ 錯体の反応を中心に検討し、カリックスアレーンの 3 次元構造をもとにした新規な *O,C,O*-配位の三座配位子を開発すること、そしてそのような配位子をもった有機金属錯体の特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

窒素あるいはアルゴン雰囲気下、カリッ

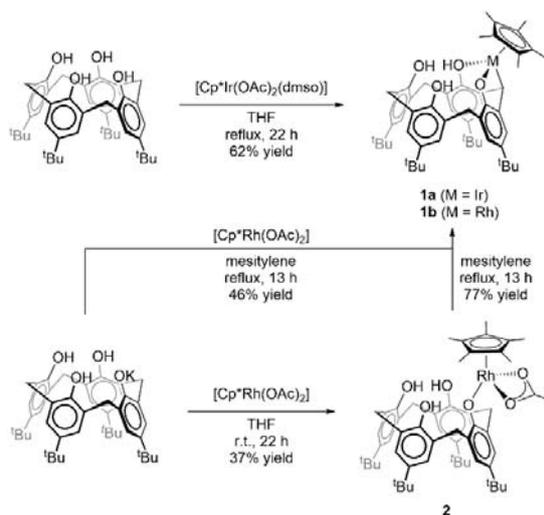
クスアレーン類 (p -^tBu カリックス[4]アレーンおよび p -^tBu カリックス[8]アレーン) と $[Cp^*Ir(OAc)_2(dmsO)]$ または $[Cp^*Rh(OAc)_2]$ を反応させることにより、CH 結合活性化を経た錯体形成を行わせた。生成物は ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, X 線結晶構造解析、元素分析により同定を行った。また、得られた錯体と各種の小分子の反応性を検討することによって、カリックスアレーン 3 座配位子の特性を調べた。

4. 研究成果

(1) p -^tBu カリックス[4]アレーン配位子系

C-メタル化した p -^tBu カリックス[4]アレーン錯体 **1a** および **1b** は、Scheme 1 に示す方法で良好な収率で合成することができた。まず、Ir 錯体 **1a** は p -^tBu カリックス [4]アレーンおよび $[Cp^*Ir(OAc)_2(dmsO)]$ を 22 h THF 中で還流することにより合成できた。一方、Rh 錯体 **1b** は p -^tBu カリックス [4]アレーンのモノカリウム塩と $[Cp^*Rh(OAc)_2]$ をメシチレン中 165 °C で 13 h 加熱することにより得た。後者の反応は、室温で行うとロジウムモノアセタト錯体 **2** を与え、この錯体が **1b** 生成の中間体となっているものと考えられる。実際、**2** のメシチレン溶液を還流すると **1b** が 77% 収率で得られた。カルボキシラト配位子は CMD/AMLA による CH 活性化の際に寄与しているものと推測される。

Scheme 1. Synthesis of Cp^*M complexes having calix[4]arene as a κ^3 -*O,C,O* tridentate ligand (M = Ir, Rh).



1a and **1b** の ¹H NMR スペクトルでは、それぞれ 4.79 and 5.12 ppm にメタル化された CH プロトンに帰属されるシングレットのシグナルが観測された。また、**1b** の ¹³C NMR では特徴的なダブルットとして (62.9 ppm, ¹J_{Rh-C} = 25 Hz) メタル化された CH 炭素が観測された。これらの NMR データから、錯体 **1a-b** は κ^3 -*O,C,O* 三座配位を溶液中でも維持しているものと考えられる。さらに、¹H NMR スペクトルではカリックスアレーン環内メ

チレンプロトンに帰属されるそれぞれ4種のダブルット (**1a**: 4.30 (2H), 4.27 (1H), 3.42 (2H), 3.37 (1H), **1b**: 4.32, (2H), 4.29(1H), 3.41(1H), 3.35 (2H)) と、^tBu 基に帰属される2種のシングレット (**1a**: 1.21 (18H), 1.19 (18H), **1b**: 1.22 (18H), 1.20 (18H)) が観測され、見かけ上 C₂ 対称の構造を -60 °C から室温までの温度範囲でとることがわかった。これらの事実は、**1a-b** のカリックスアレーンの OH⋯OH⋯OH⋯O 水素結合ネットワークにおいて早いプロトン移動が起こっていることを示す。

Figure 1 には、錯体 **1a** の結晶構造を示した。**1b** のユニットセルには2つの独立な分子が含まれているが、その構造は類似している。いずれの錯体も、典型的な三脚ピアノいす形の構造であり、**1a** および **1b** では Cp* 配位子のほかにカリックスアレーンの酸素原子2つとベンジル炭素が金属に配位している。一方 **2** ではカリックスアレーンの酸素原子1つとアセタト配位子の酸素2つが三脚に当たる位置を占める。**1a** および **1b** の M-C(1) 距離は 2.106(4), 2.086(3) Å で、一般的な M(III)-C(sp³) (M = Ir, Rh) 結合の範囲にあるが、**2** の Rh-C(1) 距離は約 4.0 Å であり、**2** の段階では結合性相互作用はまだないことが確かめられた。

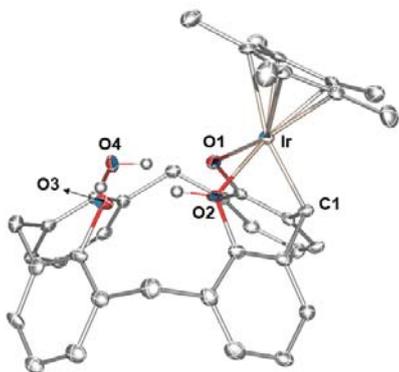
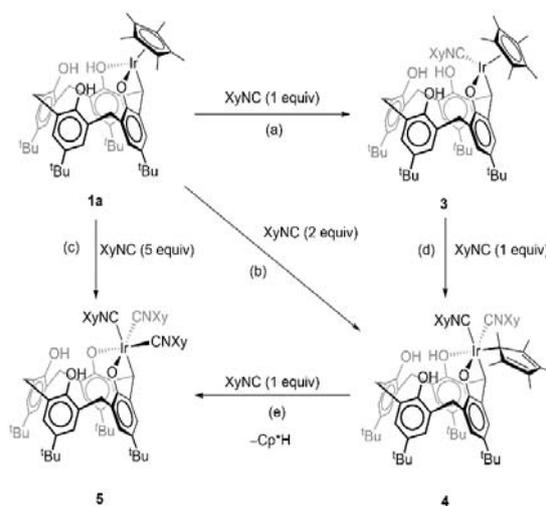


Figure 1. ORTEP drawings of **1a** with 50% probability.

錯体 **1a-b** は κ^3 -O,C,O 三座配位の *p*-^tBu カリックス [4]アレーン配位子を含むが、この配位子はフレキシブルな配位・解離挙動の期待できるヒドロキシ配位子を持ち、ユニークな反応性が期待される。そこで、次に錯体 **1a-b** と各種の配位子との反応性を検討した。その結果、**1a** と 2,6-キシリルイソシアニドとの反応において、Cp* 配位子の段階的のプロテクト化と解離という、極めて特徴ある挙動が観測された。

まず、**1a** を 1 equiv の 2,6-キシリルイソシアニドと -20 °C で反応させたところ、カリックスアレーン配位子が κ^3 -O,C 二座配位したイソシアニドアダクト **3** が得られた。期待したように、**1a** のフェノール性水酸基の配位子置換は容易であると考えられる。

しかしながら、生成物である錯体 **3** は容易に不均化し、出発物である **1a** と新規な錯体 **4** に変化することがわかった。¹H NMR スペクトルでは、錯体 **4** には 2,6-キシリルイソシアニドが2分子配位していることが示唆された。そこで、**1a** と 2 equiv 2,6-キシリルイソシアニドを反応させたところ、錯体 **4** が主生成物となり、また収率 74% で単離することができた (Scheme 2)。



Scheme 2. Reactions of **1a** with 2,6-xylyl isocyanide in various ratios. (a) THF, -20 °C, 15 h, < 93% yield. (b) THF, r.t., 20 h, 74% yield. (c) *p*-xylene reflux, 15 h, 51% yield. (d) THF, r.t., 20 h, 20% yield. (e) toluene, 100 °C, 20 h, 19%.

驚いたことに、単結晶 X 線構造解析の結果、錯体 **4** は Cp* 配位子が η^1 -の配位様式に変化したビス (イソシアニド) 錯体 [Cp*Ir(*p*-^tBucalix[4]arene(2-)- κ^2 -O,C)(CNXy)₂] であった。構造を Figure 2 に示す。錯体 **4** は、構造解析された 4-10 族の遷移金属 η^1 -Cp* 錯体として、最初の例である。 η^1 -Cp* 配位子は ArOH 配位子のトランスに位置し、2つの XyNC 配位子は ArO およびカリックスアレーン環内の CH のトランスに位置している。 η^1 -Cp* 環の内角の和は 539.71° であることから、Cp* はほぼ平面を保っている。また、C-C 結合部分には結合交代が見られた (1.342(8) ~ 1.516(7) Å)。**4** の ¹H NMR では η^1 -Cp* 配位子に帰属できる 5 つのメチルシグナルが観測されることから、イリジウム中心の不斉な構造は溶液中で保たれていることがわかる。

3 が環スリップした錯体 **4** および **1a** を容易に与えることは特筆される。⁵ 電子供与の η^5 から 1 電子供与の η^1 へ環スリップすることにより 2 つの空の配位座が生じるが、カリックスアレーンのフェノール性水酸基の配位と第 2 の 2,6-キシリルイソシアニドの配位が起こることにより、これらの空の配位座は速やかに消失し、このことが反応の駆動力となっているものと推測される。カリックス[4]

アレーンが κ^2-O,C 二座配位と κ^3-O,C,O 三座配位の間を容易に行き来できることが、 Cp^* の特異な環スリップを促進していることは大変興味深い。

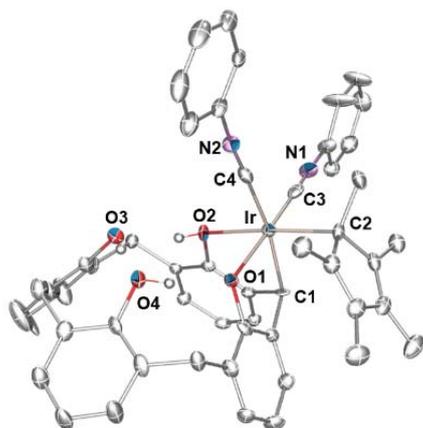


Figure 2. ORTEP drawing of **4** with 50% probability.

Cp 配位子およびその誘導体配位子は、本来 η^5 配位が優先して見られるが、 Cp 配位子の場合には、環スリップによるハプティシティ変化はときとして観測されてきた。それに対し、 Cp^* 配位子の環スリップは非常に例が少ない。Boag らは $(\eta^5-Cp^*)Pt$ 錯体の配位子交換の過程で、 $(\eta^1-Cp^*)Pt$ 錯体が生成することを NMR による反応の追跡に基づいて報告しているが、 $(\eta^1-Cp^*)Pt$ 錯体の構造解析には至らなかった³⁾。一方、Bercaw らは単離可能な η^1-Cp^* 錯体として $[(\eta^1-Cp^*)(\eta^5-Cp^*)WO_2]$ を報告しているが、結晶構造は報告されておらず⁴⁾、また Redshaw らは W 錯体で Cp^* 配位子が η^5 -配位から部分的にスリップした構造を取る例をいくつか報告しているが、完全に η^1 や η^3 配位になっていると言えるものではない⁵⁾。したがって、今回得られた $(\eta^1-Cp^*)Ir$ 錯体は、遷移金属、とりわけ後周期遷移金属錯体における Cp^* 配位子のハプティシティ変化とその X 線構造の例として極めて珍しいものであると言える。さらに、このような環スリップは Cp^* 錯体が触媒として活性化される際に重要なステップである可能性が近年指摘されていることから⁶⁾、今回の観測例は錯体触媒の活性化における新規な知見としての意義も認められよう。

また、**1a** は CO 並びに PMe_3 、との反応で、**3** と類似のモノカルボニル錯体、トリメチルホスフィン錯体を生成したが、それ以上のカルボニル配位子、トリメチルホスフィン配位子の導入を受けず、 Cp^* の環スリップは観測できなかった。また、 PPh_3 、ピリジン、エチレン等との反応も検討したが、単離同定可能な生成物は温和な条件下では認められなかった。

Ir 系とは対照的に、 Rh 錯体 **1b** は $XyNC$

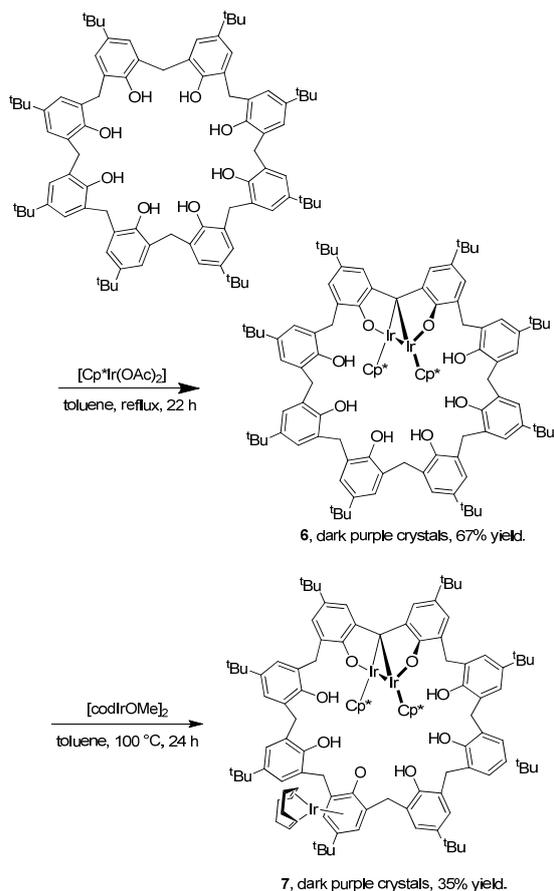
や CO との反応を行わなかった。 $Cp^*Rh(III)$ フラグメントに対するカリックスアレーン配位子の κ^3-O,C,O 配位が $Cp^*Ir(III)$ よりも安定であることは興味深いが、この現象が熱力学的な安定性によるものか、速度論的なものかはまだ明らかではない。

さらに、**1a** を 5 equiv の 2,6-キシリルイソシアニドと反応させると、トリ (イソシアニド) 錯体 **5** が 51% 収率で得られた。 Cp^* 配位子が Cp^*H として脱離したことは、錯体 **4** および 1 equiv のイソシアニドとの反応混合物の 1H NMR 分析により確認できた。 Cp^*H のプロトン源はカリックスアレーン配位子の水酸基であると考えられる。実際、 1H NMR スペクトルから明らかのように、錯体 **5** ではカリックスアレーン配位子の OH は 2 つのみが残り、2 つはフェノキシドイオンとして Ir へ配位している。**5** は予備的な X 線構造解析で構造の確認を行っている。 Ir 中心は八面体構造であり、3 つのイソシアニド配位子と 3 座のカリックス[4]アレーン配位子を持つ。

(2) p - t -Bu カリックス[8]アレーン配位子系

p - t -Bu カリックス[4]アレーン配位子の系で成果が得られたので、同様の手法により p - t -Bu カリックス[8]アレーンを配位子に用いた系の開発を検討した。実際に、 $[Cp^*Ir(OAc)_2]$ との反応では、トルエン中 22 h 還流することにより反応が進行し、シリカゲルカラム生成により暗紫色結晶としてジイリジウムコアを持つ錯体 **6** が得られた (Scheme 3)。**6** の結晶構造解析には成功していないが、**6** を $[Ir(OMe)(cod)]_2$ と反応させると **6** にさらに $Ir(cod)$ フラグメントの配位したトリイリジウム錯体 **7** が得られ、その予備的な X 線結晶解析を行うことができた。その結果によれば、**6** はカリックス[8]アレーンキャビティの内側で環内メチレンが Ir 中心 2 つにより二重に CH 活性化を受け、 $(Cp^*Ir)_2$ コアに対して架橋カルベンの構造となっていた。それぞれの Ir 中心はさらに 1 つのフェノキシド配位子による配位を受け、 Ir 間には結合的相互作用が存在する。キャビティ内部でカルベンに二核イリジウムコアが配位した構造から、キャビティサイズが本錯体の生成に影響したと考えている。このようなキャビティ内の配位は例がほとんどなく、大変興味深い。

以上の通り、本研究では κ^3-O,C,O 三座配位のカリックスアレーン配位子を持つ $(\eta^5-Cp^*)Ir$ および Rh 錯体の合成に成功し、これらが溶液中・固体中ともに安定な配位構造を持つことを示した。また、特に **1a** とキシリルイソシアニドの反応では、 Cp^* 配位子が温和な条件下でも段階的に環スリップして η^1 錯体を与え、最終的に Cp^*H として解離するところまでを観測することに成功した。今後、さらに多様な金属中心に対するカリックスアレーン類の κ^3-O,C,O タイプの配位子としての活用が期待される。



Scheme 3. Synthesis of Cp*Ir complexes having a calix[8]arene ligand

文献

1) Ishii, Y.; Onaka, K.-i.; Hirakawa, H.; Shiramizu, K., *Chem. Commun.* **2002**, 1150-1151.
 2) (a) Ikeda, Y.; Takano, K.; Kodama, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11104-11106; (b) Ikeda, Y.; Takano, K.; Waragai, M.; Kodama, S.; Tsuchida, N.; Takano, K.; Ishii, Y. *Organometallics* **2014**, 33, 2142-2145; (c) Ikeda, Y.; Takano, K.; Kodama, S.; Ishii, Y. *Organometallics* **2014**, 33, 3998-4004.
 3) Boag, N. M.; Quyoum, R.; Rao, K. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 114-115.
 4) Parkin, G.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 391-393.
 5) (a) Redshaw, C.; Wilkinson, G.; Sweet, T. K. N.; Hursthouse, M. B. *Polyhedron* **1993**, 12, 2417-2420; (b) Redshaw, C.; Gibson, V.; Clegg, W.; J. Edwards, A.; Miles, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3343-3348.
 6) Campos, J.; Hintermair, U.; Brewster, T. P.; Takase, M. K.; Crabtree, R. H. *ACS Catal.* **2014**, 4, 973-985.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Takuya Kuwabara, Ryogen Tezuka, Mikiya Ishikawa, Takuya Yamazaki, Shintaro Kodama, and Youichi Ishii, Ring Slippage and Dissociation of Pentamethylcyclopentadienyl Ligand in an (η^5 -Cp*)Ir Complex with a κ^3 -O,C,O Tridentate Calix[4]arene Ligand under Mild Conditions, *Organometallics*, 印刷中 (DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00257) (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

① 佐伯真由美、小玉晋太郎、石井洋一、Pillar[5]arene を配位子とした 9 属金属錯体の合成と性質近藤潤、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月

② 手塚良玄、石川幹也、小玉晋太郎、石井洋二、カリックスアレーンの CH 活性化を利用した Cp*Rh(III)錯体の合成、日本化学会第 97 回春季年会、2017 年 03 月

③ 近藤潤、佐伯真由美、小玉晋太郎、石井洋二、ピラー[5]アレーンを配位子とした 8,9 族金属錯体の合成と性質、錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 09 月

④ 手塚良玄、石川幹也、桑原拓也、小玉晋太郎、石井洋一、CH 活性化されたカリックスアレーンを三座配位子として含む Cp*Rh(III) 錯体、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月

⑤ Takuya Kuwabara, Ryogen Tezuka, Mikiya Ishikawa, Takuya Yamazaki, Shintaro Kodama, Youichi Ishii, Stepwise Dissociation of Pentamethylcyclopentadienyl Ligand in an (η^5 -Cp*)Ir Complex with a κ^3 -O,C,O Tridentate Calix[4]arene Ligand, XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry, 2018 年 7 月

⑥ Takuya Toriumi, Takuya Kuwabara, Shintaro Kodama, Youichi Ishii, Synthesis of a Calix[8]arene Complex with a Diiridium Core inside the Cavity through Double CH Activation, XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry, 2018 年 7 月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~orgmet/top.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井洋一 (Ishii, Youichi)
中央大学・理工学部・教授
研究者番号：40193263

(2) 研究分担者

小玉晋太郎 (KODAMA, Shintaro)
中央大学・理工学部・助教
研究者番号：30612189

(3) 連携研究者

鷹野景子 (KAKANO, Takano)
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授
研究者番号：00143701

(4) 研究協力者

()