

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 17 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550069

研究課題名（和文）レニウムカリックスアレーン錯体におけるキャビティ動的制御法の開発

研究課題名（英文）Development of Methods for Dynamic Control of the Cavity of Rhenium Calixarene Complexes

研究代表者

石井 洋一（Ishii Youichi）

研究者番号：40193263

研究成果の概要（和文）：カリックスアレーンを配位子とする *cis*-ジオキソレニウム錯体とアリールヒドラジン類並びにヒドロキシルアミンとの反応を詳しく検討し、溶媒の選択によってキャビティの形状変化を伴う異性化反応が進行すること、ヒドラジンの場合には可逆的な異性化であることを見出した。また、カリックスアレーンやヒドラジン上の置換基の影響の解明や反応速度の検討を行い、これらの動的なキャビティの形状制御の機構について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Reactions of *cis*-dioxorhenium complexes having a calixarene ligand with arylhydrazines or hydroxylamine have been studied in detail. The products undergo solvent-dependent isomerization concomitant with the change of the cavity shape, and this isomerization was found to be reversible in the case of the arylhydrazine derivatives. Effects of the substituents on the calixarene or arylhydrazine ligand and the kinetics of the reaction have been investigated, and the mechanism for the dynamic control of the cavity shape has been revealed successfully.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：有機金属化学、カリックスアレーン、レニウム錯体、ジアゼニド錯体、ヒドラジド錯体、ニトロシル錯体、異性化、キャビティ

1. 研究開始当初の背景

カリックスアレーン類は芳香環に囲まれたキャビティと呼ばれる包接サイトを持ち、有機分子の形状を認識して取り込む高い機能を有する。一方で、フェノール性水酸基と π 配位可能な芳香環という二種の配位サイトを持つことから、その金属錯体の合成も試み

られてきた。しかしながら、カリックスアレーンの持つ2つの特性を密接に関連付けた化学、すなわちキャビティ空間の持つ特質を積極的に利用したカリックスアレーンの配位化学は未開拓である。

このような背景から、応募者はこれまでカリックスアレーンのキャビティ内部におけ

る金属錯体の形成 (Inside-the-cavity 配位) を検討してきた。その結果、たとえば芳香環に錯体フラグメントを結合させると、そのサイズによりカリックスアレーンの環反転が起こり、キャビティ内部へ錯体を取り込まれることや、アニオン性ジオキソ (カリックスアレーン) レニウム錯体とパラジウム種との反応では、キャビティ内部に二核コアが形成されることを見出した。

本研究では、これらの研究を進展させ、カリックスアレーン錯体の特徴であるキャビティ空間を配位化学的に動的制御することを計画した。

2. 研究の目的

上記の研究を進展させるための予備的研究として、これまでにアニオン性ジオキソ (カリックスアレーン) レニウム錯体のキャビティ制御を検討した結果、(1) *trans* および *cis* ジオキソ錯体の両方が合成可能な特異な系であること、(2) *cis* ジオキソ錯体とフェニルヒドラジンとのエタノール中の反応では *cis* オキソ-ヒドラジド錯体が生成するが、塩化メチレン中に溶解すると *trans* ヒドロキソ-ジアゼニド錯体へ変化すること、(3) *trans* ジオキソ錯体に銅(I)イオンを取り込ませると *cis* ジオキソ二核錯体が生成することが判明した。これらのことは、カリックスアレーンの配位構造がさまざまな化学的刺激に対して動的に変化できることを意味する。

本研究ではこれらの発見を端緒として、カリックスアレーン配位子のキャビティを動的に制御する手法を開発することと、その利用とを目的とする検討を行うこととした。具体的には、補助配位子 (ヒドラジド) のプロトトロピーや二核錯体形成を鍵反応とするカリックスアレーン配位子の動的構造制御と、キャビティ空間の形状や性質に基づくカリックスアレーン錯体の反応性開発を検討することとした。

3. 研究の方法

アニオン性ジオキソ (カリックスアレーン) レニウム錯体 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{ReO}_2\{\text{calix}[4]\cdot(\text{O})_4\}]$ (**1a**) および $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{ReO}_2\{\text{tert-Bu}_4\text{-calix}[4]\cdot(\text{O})_4\}]$ (**2**) は文献の方法 (Ishii, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3658) に従って合成し、反応に用いた。溶媒のうち、エタノールはマグネシウムで、またアセトンは硫酸カルシウムで乾燥し、窒素下で蒸留して用い、その他の溶媒は市販の脱水溶媒を窒素置換して用いた。ヒドラジン類、ヒドロキシルアミン塩、およびその他の試薬は市販品をそのまま使用した。すべての反応はシュレンク管中、窒素下で行い、生成物の同定は $^1\text{H NMR}$ (JEOL ECA-500 核磁気共鳴分光装置)、IR (JASCO FT/IR-410 また

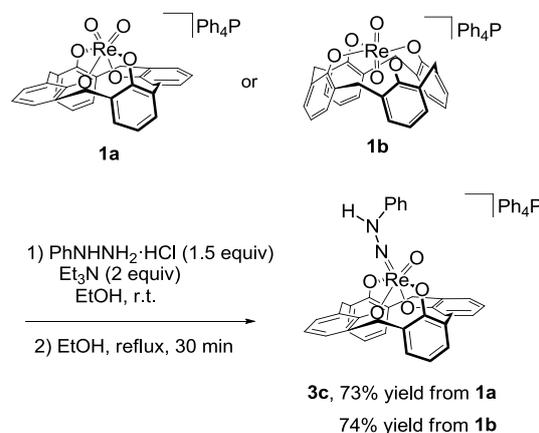
は FT/IR-4200 赤外分光装置)、元素分析 (Perkin Elmer 2400 series II 元素分析装置)、および X 線結晶構造解析によって行った。X 線結晶構造解析はリガク Mercury CCD 検出器を用いて Mo $K\alpha$ 線により測定し、CrystalStructure 結晶解析ソフトウェアにより解析した。水素原子以外の原子は原則として非等方性温度因子で、水素原子はライディング原子としてそれぞれ取り扱った。

4. 研究成果

(1) ジオキソ (カリックスアレーン) レニウム錯体とフェニルヒドラジン類の反応

まず、予備的検討で明らかとなった **1a** とフェニルヒドラジンの反応を基礎に、置換フェニルヒドラジンとの反応を詳細に検討した (Scheme 1)。

Scheme 1



1a と $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ (X = H, Me, OMe, Cl, CF_3) の反応はエタノール中、15~30 分還流の条件下で進行し、対応するアニオン性 (オキソ) (アリールヒドラジド) 錯体 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{ReO}(\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{X})\{\text{calix}[4]\cdot(\text{O})_4\}]$ (**3a-e**) が 55~73% 収率で得られた。**1a** のトランス体 **1b** から同程度の収率で得られた。この縮合反応の過程で、*cis-trans* 異性化が進行していることを示す。**3a-e** は X 線構造解析に適する結晶を得ることはできなかったが、 $^1\text{H NMR}$ においてカリックスアレーンの CH_2 が 4 種のダブルレットシグナルとして観測されるなど、 C_s 対称の錯体に特徴的なスペクトルが観測されたことから同定することができた。一方、**1a** と PhMeNNH_2 との反応からは $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{ReO}(\text{NNMePh})\{\text{H}_4\text{-calix}[4]\cdot(\text{O})_4\}]$ (**3f**) が 58% 収率で得られ、その構造を決定することができた (図 1)。Re-N-N 部分は直線構造であり、配位窒素原子が 4 電子ドナーとなっていることを反映していると考えられる。この Re=N および Re=O 結合の距離は 1.785(7) Å および

1.730(7) Å である。また、Re-N-N 部分についてオキソ配位子と Ph 基が *cis* の配座となっているが、これは *trans* 側ではカリックスアレーン配位子との立体的な接近を起こすことによるものと考えられる。

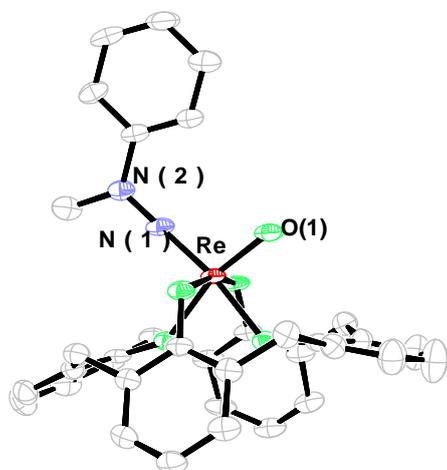


図 1. 錯体 **3f** の構造

錯体 **3a-e** は塩化メチレン中に溶解して室温で 48 時間攪拌すると、いずれも *trans* (ヒドロキソ) (アリアルジアゼニド) 錯体 (Ph_4P)*trans*-[Re(OH)(N=NC₆H₄X){calix[4]-(O)}] (**4a-e**) へと定量的に異性化した (Scheme 2)。このうち **4a** (X = H) については X 線結晶解析を行い、金属回りが *trans* 配置に変化し、OH 配位子がカリックスアレーンのキャビティ内部に配位した構造となっていることが確認された (図 2)。*cis*-(ヒドラジド)(オキソ)錯体 **3f** の構造と比較すると、**4a** の Re-OH 結合は、1.9647(19) Å であり、**3f** の Re-O 結合より約 0.23 Å 長いことから、**3f** のオキソ配位子が **4a** ではヒドロキソ配位子へと変化したことが確認された。またそれに対応して **4a** の N-N 結合長は 1.231(3) Å と **3f** よりも約 0.07 Å 短く、ヒドラジド (2-) 配位子からジアゼニド (1-) 配位子へ変換されたことが明らかになった。さらに、Re-N-N が 178.85(11)° と直線的であることから、Re-N 結合は N 原子からの π -供与により強い多重結合性を帯びていることが確認できた。

Scheme 2

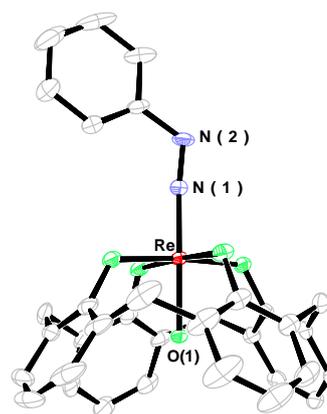
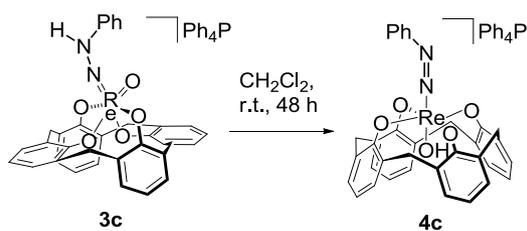


図 2. 錯体 **4a** の構造

この異性化には著しい溶媒効果があり、塩化メチレンおよび 1,2-ジクロロエタン中では定量的に進行する一方、アセトン、THF、ベンゼン、トルエン中では進行せずに **3a-e** が回収された。メタノール、エタノール中では異性化は認められず、錯体が徐々に分解した。また、**3f** は溶媒によらず、異性化などの挙動を示さなかった。¹H NMR による反応の追跡により反応速度を検討した結果、これらの異性化反応は擬一次反応として解析でき、反応速度定数は $0.56 \sim 3.29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であった。電子求引性の基がある場合には反応速度が大きくなり、Hammett プロットでは $\rho = 0.8819$ である。

このことから、本異性化反応は窒素上の脱プロトン化により開始され、この段階が律速で、電子求引性基は脱プロトン化後の中間体を効果的に安定化していると考えられる。実際、Et₃N やピリジンなどの塩基を添加した場合には、異性化反応が非常に促進されて数分から数十分で完了した。一方、Et₃N·HCl やピリジン塩酸塩などの酸を添加した場合には、反応は減速する傾向が見られた。以上から推定される反応機構は、(1) *cis*-(ヒドラジド)(オキソ)錯体の窒素上の脱プロトン化およびオキソ配位子へのプロトン化が起こり *cis*-(ジアゼニド)(ヒドロキソ)錯体が生成する、(2) ヒドロキソ配位子へさらにプロトン化が起こり、*cis*-(ジアゼニド)(アクア)錯体が生成する、(3) アクア配位子が脱離し、カリックスアレーンの下側から再配位することで *trans*-(ジアゼニド)(アクア)錯体が生成する、(4) アクア配位子の脱プロトン化が起こり、*trans*-(ジアゼニド)(ヒドロキソ)錯体が生成する、のように推定される。

一方、錯体 **4a-e** は塩化メチレン、アセトン、THF、ベンゼン、トルエン中では変化しないが、アルコール性溶媒中に室温で溶解すると、一部が分解するものの、**3a-e** への異性化が進行した。進行の割合は置換基によって異なるが、48 時間後の ¹H NMR 収率は 35

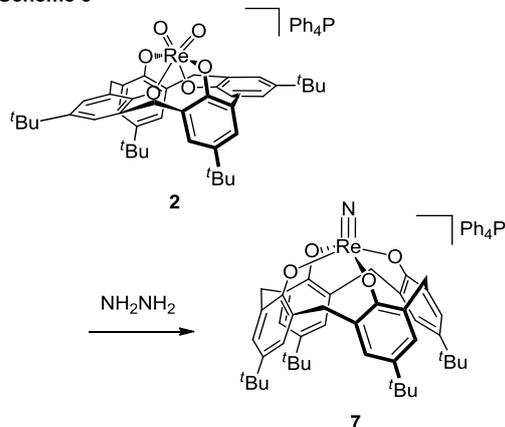
～65%である。溶媒選択的な異性化によりカリックスアレーンの構造変化が制御できることは、極めて興味深い知見といえる。

本異性化反応は、カリックスアレーンの置換基によっても影響を受ける。錯体 **2** と $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ (X = H, Me, OMe, Cl) のエタノール中還流条件 (45 分–1 時間) の反応では、(オキソ) (アリールヒドラジド) 錯体の生成は確認できず、*trans* (ヒドロキソ) (アリールジアゼニド) 錯体 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{trans}[\text{Re}(\text{OH})(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\{\text{tert-Bu}_4\text{-calix[4]-(O)}_4\}]$ (**5a–d**) が 49～68%収率で直接生成した。X = CF_3 の場合のみ、*cis* (オキソ) (アリールヒドラジド) 錯体 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{ReO}(\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{X})\{\text{calix[4]-(O)}_4\}]$ (**6f**) が生成することが $^1\text{H NMR}$ で確認できるが、この錯体を塩化メチレン–ヘキサンから再結晶すると単離されるのは異性化した $(\text{Ph}_4\text{P})\text{trans}[\text{Re}(\text{OH})(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)\{\text{tert-Bu}_4\text{-calix[4]-(O)}_4\}]$ (**5f**) である。錯体 **5** の構造は、X = Me および OMe の場合の X 線結晶構造解析によって確認している。

(2) ジオキソ (カリックスアレーン) レニウム錯体とヒドラジンの反応

さらに、錯体 **2** と NH_2NH_2 との反応では、新規なアニオン性ニトリド錯体 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{trans}[\text{ReN}\{\text{tert-Bu}_4\text{-calix[4]-(O)}_4\}]$ (**7**) が得られた (Scheme 3)。錯体 **7** は常磁性の Re(VI) 錯体であるが、X 線結晶構造解析により C_{4v} 対称のコーン形カリックスアレーン配位子を持つ 5 配位構造であることが明らかとされた。ヒドラジン自体が還元剤となるため、 $\text{Re}=\text{O}$ 結合にヒドラジンが縮合したのち、アンモニアの脱離を経て、還元的に Re(VI) 錯体が生成したものと考えられる。また、錯体 **7** は CV 測定により -0.11V に可逆な 1 電子酸化波を示したため、 Cu^+ あるいは Ag^+ イオンを用いた酸化反応で Re(VII) へ誘導することを試みたが、反磁性錯体種の生成は認められたものの、単離同定可能な生成物を得ることはできなかった。

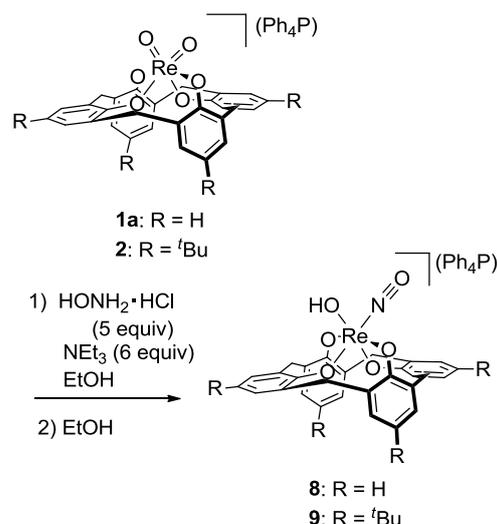
Scheme 3



(3) ジオキソ (カリックスアレーン) レニウム錯体とヒドロキシルアミンの反応

錯体 **1a** および **2** とヒドロキシルアミンのエタノール中での反応では、アニオン性 (ヒドロキソ) (ニトロシル) 錯体 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{Re}(\text{OH})(\text{NO})\{\text{calix[4]-(O)}_4\}]$ (**8**) および $(\text{Ph}_4\text{P})\text{cis}[\text{Re}(\text{OH})(\text{NO})\{\text{tert-Bu}_4\text{-calix[4]-(O)}_4\}]$ (**9**) が 19～24%収率で得られた (Scheme 4)。これらの錯体は各種スペクトルにより同定したが、特に **8** では OH に帰属される $^1\text{H NMR}$ シグナルが δ 8.67 に、NO に帰属される IR 吸収が 1707 cm^{-1} に、それぞれ観測される点が特徴的である。

Scheme 4



反応初期には (ヒドロキシイミド) (オキソ) 錯体が生成するものと推測されるが、アリールヒドラジドとの反応の場合とは異なり、そのような錯体は反応混合物中に観測されない。ヒドロキシイミド配位子からオキソ配位子へのプロトン移動は容易に進行するものと思われる。錯体 **8** は塩化メチレン中に溶解してもそれ以上変化することはないが、錯体 **9** は塩化メチレン中室温で *cis–trans* 異性化を起こし、 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{trans}[\text{Re}(\text{OH})(\text{NO})\{\text{tert-Bu}_4\text{-calix[4]-(O)}_4\}]$ (**10**) が生成した (Scheme 5)。**10** の構造は X 線解析により明らかとした (図 3)。カリックスアレーン配位子上の *tert-Bu* 基があることにより異性化を起こしやすくする傾向が表れる点は、ヒドラジン類の縮合の場合と類似している。しかし、アルコール性溶媒中に再度溶解しても、**10** から **9** への逆異性化は見られない。

9 の *cis–trans* 異性化反応の速度論的解析を行ったところ、この反応も擬一次反応であることが判明した。しかし、錯体 **3** から **4** への反応と異なり、 Et_3N の添加では反応の加速は見られない。**3** から **4** への反応では **3** の脱プロトン化が律速であると考えられたの

Scheme 5

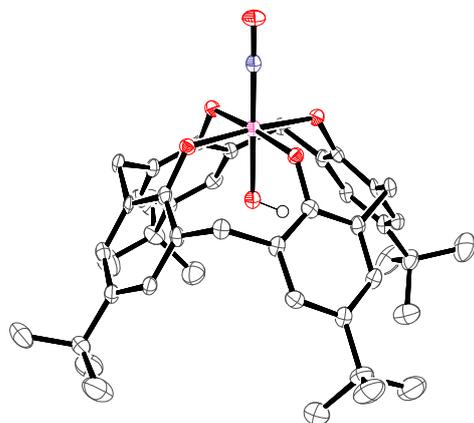
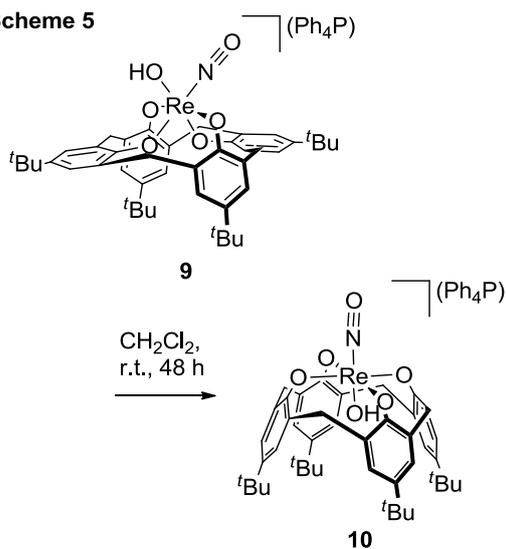


図 3. 錯体 10 の構造

に対し、**9** はすでにヒドロキシイミド配位子からのプロトン移動が終わっており、律速段階はプロトン化・脱プロトン化ではないためと考えられる。

ヒドラジド錯体、ニトロシル錯体のいずれの場合にも溶媒選択的な *cis-trans* 異性化が進行し、*Cs* 対称性のエリプティカルコーンから *C4v* 対称性のコーン型キャビティへの変換が可能であることは、カリックスアレーン配位子の動的特徴として極めて興味深い。本研究ではその変換の反応機構などについて、かなりの解明をすることができたが、今後は *Re* 以外の金属錯体系にも検討を広げることが期待される。

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 2 件)

- ① T. Nogami, M. Imaji, K. Uemura, Y. Tanabe, Y. Mutoh, and Y. Ishii
Synthesis and Skeletal Transformation of Cyanamido(2)- and Cyanamido(1)- Bridged Ruthenium Complexes with Hexamethylbenzene Ligands, Chem. Lett., 査読有, Vol. 40, No. 10, 2011, pp.1167-1169.
- ② Y. Mutoh, K. Imai, Y. Kimura, Y. Ikeda, and Y. Ishii
Reversibility of Disubstituted Vinylidene-Internal Alkyne Isomerization at Cationic Ruthenium and Iron Complexes, Organometallics, 査読有, Vol. 30, No. 2, 2011, pp.204-207.

[学会発表] (計 3 件)

- ① R. Shiraki, Y. Mutoh, and Y. Ishii
“Synthesis and Reactivities of *cis*-(Hydroxo)(nitrosyl)rhenium Calix[4]arene Complexes,” International Symposium on Organometallic Chemistry 2011, 2011 年 11 月 11 日、大阪大学
- ② 白木里沙・白石梢・武藤雄一郎・石井洋一
「シス(ヒドロキシ)(ニトロシル)カリックスアレーンレニウム錯体の合成と反応性」第 61 回錯体化学討論会、2011 年 9 月 17 日、岡山理科大学
- ③ 白石梢、近藤綾乃、武藤雄一郎、石井洋一
「レニウムカリックスアレーン錯体における(ヒドラジド)(オキソ)/ (ジアゼニド) (ヒドロキシ) 異性化挙動」第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[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

武藤 雄一郎 (MUTOH, YUICHIRO)
中央大学・理工学部・助教
研究者番号：50453676