

平成 21 年 4 月 8 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18350036

研究課題名（和文） 電子欠損型ヒドリド錯体の合成と機能

研究課題名（英文） Synthesis and Reactions of Electron-deficient Metal Hydride

研究代表者

川口 博之 (KAWAGUCHI HIROYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20262850

研究成果の概要：

3脚型補アリアルオキシド配位子をもつニオブ錯体(NEt₃H){[O₃]NbCl₃}を合成した。この錯体にKBHEt₃を反応させると2核ヒドリド錯体[K(dme)₂]₂{[O₃]₂Nb₂(μ-H)₄}が得られる。この錯体は窒素雰囲気下で、水素分子の発生を伴いながら、窒素分子のN≡N 3重結合を切断し、ニドリド錯体[K(thf)₂]₂{[O₃]Nb₂(μ-N)₂}へと変化する。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：高原子価錯体・ヒドリド錯体・アリアルオキシド配位子・多座配位子

1. 研究開始当初の背景

最も簡単な水素原子を配位子としてもつヒドリド錯体は、金属-ヒドリド結合が示す多様な反応性のため、量論および触媒反応における反応活性種として広く利用されている。一方、電子欠損型のヒドリド錯体の研究は極めて少ない。これは、一般的に電子欠損型ヒドリド錯体が、空気・湿気に極めて不安定であり取り扱いが極めて困難であるためである。また、ヒドリド配位子が複数の金属に架橋する特性があるために不溶性高分子状化合物の生成や不均化反応による単離精製不可能な複雑な生成混合物を

与える傾向が大きい等の原因が挙げられる。しかし、大きく分極した金属-ヒドリド結合、高酸化状態の金属中心の組み合わせにより、電子欠損型ヒドリド錯体は特異な反応性をしめすことが期待される。

2. 研究の目的

(1) アリアルオキシド骨格を基本とした多座配位子をもつ高原子価状態のヒドリド錯体を系統的に合成し、その合成法を確立する。

(2) 新しく合成した電子欠損型ヒドリド錯体を用いて、反応性を探査する。特に高原子

価状態錯体のヒドリド配位子の水素分子としての還元的脱離反応を検討し、低原子価アリールオキシド錯体の簡便な合成ルートの開拓を行うと共に、その高い還元能力を利用した小分子(窒素分子、一酸化炭素、メタン等)の活性化を行う。

(3) 本研究で見出した新しい型の分子変換の反応機構を実験および理論研究を通して明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 申請者のこれまでの研究で、3つのアリールオキシド基をオルト位でメチレン鎖により連結した鎖状型アリールオキシド3量体配位子が電子欠損型ヒドリド錯体の合成において有用な補助配位子になることを見出している。本研究課題では、この鎖状型アリールオキシド3量体配位子を基盤に、アリールオキシド基を骨格内に組み込んだ次世代多座配位子を開発する。

(2) 鎖状型アリールオキシド3量体配位子および(1)で合成した次世代多座配位子を用いて、高原子価状態の金属錯体の合成を行う。特に前周期遷移金属である第4から6族の金属を対象に研究を進める。

(3) 電子欠損型ヒドリド錯体を合成する。合成法としては、水素ガスによるアルキル錯体前駆体の水素化反応、ヒドリド化試薬による導入、アルキル錯体前駆体の分解反応を検討する。

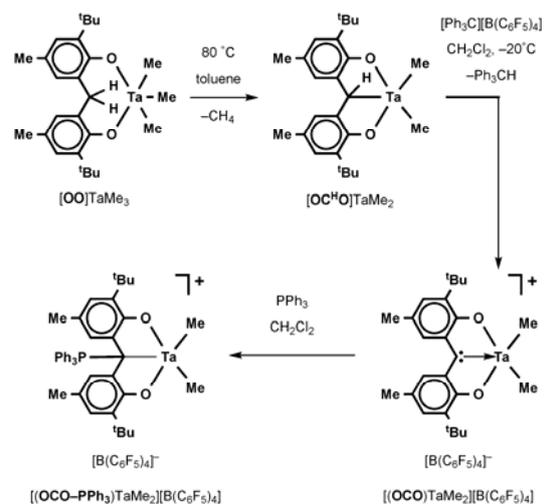
(4) 上記で得られた電子欠損型ヒドリド錯体を用いた分子変換反応を開拓する。特に小分子との反応に焦点を当て研究を進める。

4. 研究成果

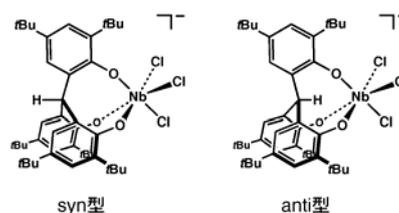
(1) 電子欠損型ヒドリド錯体の前駆体として、2つのアリールオキシド基のオルト位をメチレン鎖で連結した2座アリールオキシド配位子 $2,2'$ -CH₂(6-^tBu-4-Me-C₆H₂O)₂²⁻ ([OO]²⁻)をもつタンタル錯体の合成を行った。

出発原料である [OO]TaCl₃ は、TaCl₅ と H₂[OO]を反応させると定量的に得られる。錯体 [OO]TaCl₃ のクロリド配位子は、種々の Grignard 試薬と反応させることにより、アルキル配位子に置換が可能である。例えば、3倍当量の MeMgBr と反応させるとメチル錯体 [OO]TaMe₃ が高収率で得られる。メチル錯体は熱的に不安定であり、錯体のトルエン溶液を 80°C で3日間加熱すると、[OO]配位子のメチレン架橋部位で CH 活性化反応が進行し、[OC^HO]TaMe₂ を生成する。新しい [OC^HO]配位子は、中心金属に2つの酸素原子と1つ

の炭素原子で3座配位子として結合している。次に、[OC^HO]TaMe₂ に [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] を作用させると、[OC^HO]配位子のメチン炭素からヒドリドの引き抜き反応が進行し、カチオン性錯体 {[OCO]TaMe₂}[B(C₆F₅)₄] が得られた。[OCO]配位子は2つのアリールオキシド基をカルベン炭素が連結した興味深いハイブリット型の3座配位子である。ヒドリド錯体の合成を目指し、上記の反応で得られた一連のタンタル-アルキル錯体と水素ガスとの反応を行ったが、ヒドリド錯体の生成は観測されなかった。



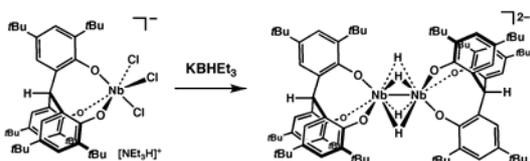
(2) これまでの研究では3つのフェノキシド基のオルト位をメチレン炭素で直鎖状に連結した3座アリールオキシド配位子を中心に取り扱ってきた。本研究では、3つのアリールオキシド基を1つのメチン炭素を介してオルト位で3脚型の連結した配位子 [O₃]³⁻ を補助配位子として用いたニオブ-ヒドリド錯体の合成を検討した。



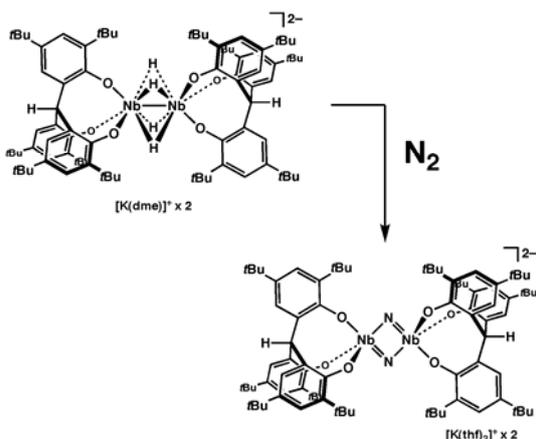
3脚型配位子の導入は2段階の反応で行った。最初に H₃[O₃] と NbCl₅ をアセトニトリル中で反応させることで H[O₃]NbCl₃(CH₃CN) を得た。この錯体では3つのフェノールの2つで脱プロトンがおり、2座配位子として金属に配位している。残るひとつのフェノールの脱プロトン化反応は NEt₃ を作用させることにより進行し、[O₃]配位子が facial 型で3座配位子として1つの金属中心に結合した錯体 (NEt₃H){[O₃]NbCl₃} が得られる。この錯体では、[O₃]配位子のメチン炭素の水素の方向により2種の異性体が存在し、その混合

物として得られる。メチン水素が中心金属の方向を向いた *syn* 型錯体と逆方向を向いた *anti* 型錯体得られる。*syn* 体よりも *anti* 体の方が熱的に安定であるため、2種の異性体の混合物を加熱すると *syn* 錯体の *anti* 錯体への異性化が進行し、*anti* 錯体のみを単離することができる。

anti 錯体 $(\text{NEt}_3\text{H})\{[\text{O}_3]\text{NbCl}_3\}$ と KBHEt_3 を反応させるとヒドリド錯体 $[\text{K}(\text{dme})_2]_2\{[\text{O}_3]_2\text{Nb}_2(\mu\text{-H})_4\}$ が得られる。X線構造解析の結果、この錯体は2核錯体であり、4つのヒドリド配位子が2つのニオブ金属を架橋している。配位子 $[\text{O}_3]^{3-}$ は *anti* 型構造を維持しており、3座配位子としてひとつの金属中心に *facial* 型で結合している。反応過程でヒドリド試薬の一部は還元剤として作用しており、金属中心は Nb(V) から Nb(IV) へと還元されている。



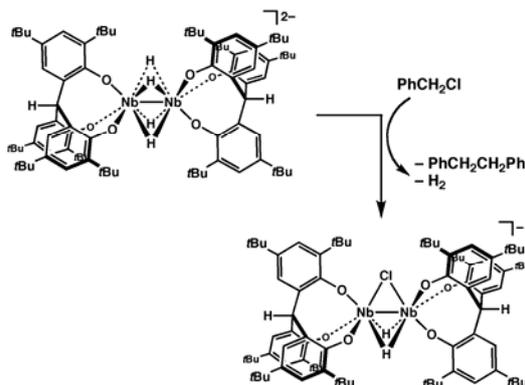
(3) ヒドリド錯体 $[\text{K}(\text{dme})_2]_2\{[\text{O}_3]\text{Nb}\}_2(\mu\text{-H})_4$ は窒素雰囲気下で、水素分子の生成を伴いながら窒素分子の $\text{N}\equiv\text{N}$ 3重結合の切断が進行し、ニトリド錯体 $[\text{K}(\text{thf})_2]_2\{[\text{O}_3]\text{Nb}\}_2(\mu\text{-N})_2$ が生成する。ヒドリド錯体は Nb(IV) の2核錯体であり、金属間結合の2電子、4つのヒドリド配位子が還元的脱離することにより4電子、合計6電子を窒素分子の活性化に用いることができる。ニトリド錯体は2つのニトリド配位子が架橋した Nb_2N_2 骨格をもつ2核錯体である。



(4) 中心金属をニオブからタンタルに置き換えて(3)と同様に反応を検討した結果、類似のヒドリド錯体 $[\text{K}(\text{dme})_2]_2\{[\text{O}_3]\text{Ta}\}_2(\mu\text{-H})_4$ が得

られた。類似のニオブ錯体とは対照的に、タンタル錯体は窒素雰囲気下で安定である。ニオブのヒドリド錯体と窒素分子との反応では見掛け上、ヒドリド配位子が水素分子として還元的脱離している。5d金属であるタンタルは4d金属であるニオブよりも高原子価状態が安定であり、還元されにくい。このことがヒドリド錯体の反応性の差に反映されたと考えられる。

(5) ヒドリド錯体 $[\text{K}(\text{dme})_2]_2\{[\text{O}_3]\text{Nb}\}_2(\mu\text{-H})_4$ と塩化ベンジルの反応を検討した。一般的に、ヒドリド錯体とハロゲン化アルキルの反応では、金属上のヒドリド配位子がハロゲン配位子に置換され、C-H結合が形成を経てハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化が進行する。一方、 $[\text{O}_3]$ 配位子をもつヒドリド錯体との反応ではジベンジルと $[\{(\text{tBuO}_3)\text{Nb}\}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})]^-$ の生成が観測された。本錯体では、電子供与性の強いアリールオキシド配位子により Nb(IV)-Nb(IV)結合が不安定化している。その結果、M-H結合での反応より、金属間結合の電子を利用した還元反応が優先して進行したと看做すことができる。



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 18 件)

- ① Self-assembling construction of a novel nanoscale heptacobalt complex with an S-shaped folding; M. Kondo, S. Sugahara, Y. Nakamura, M. Miyazawa, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, G. Sakane, and H. Kawaguchi, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 1516–1519、査読有
- ② The Copper(II) Complex with Two Didentate Schiff Base Ligands. The Unique Rearrangement That Proceeds under Alcohol

- Vapor in The Solid State to Construct Noninclusion Structure; Y. Shibuya, K. Nabari, M. Kondo, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, and H. Kawaguchi, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 78–79、査読有
- ③ Dinitrogen Cleavage by a Diniobium Tetrahydride Complex: Formation of a Nitride and Its Conversion to Imide Species; F. Akagi, T. Matsuo, and H. Kawaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8778–8781、査読有
- ④ Anisole–Diphenoxide Ligands and Their Zirconium Dichloride and Dialkyl Complexes; T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8426–8434、査読有
- ⑤ Biicosahedral Gold Clusters $[Au_{25}(PPh_3)_{10}(SC_nH_{2n+1})_5Cl_2]^{2+}$ ($n = 2-18$): A Stepping Stone to Cluster-Assembled Materials; Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7845–7847、査読有
- ⑥ Synthesis, crystal structure and photoluminescence property of zinc(II), cadmium(II), and lead(II) complexes with bidentate ligand: 1-(1-imidazolyl)-4-(imidazol-1-ylmethyl)benzene (IIMB); Q. Chu, L.-Y. Kong, T. Okamura, H. Kawaguchi, W.-L. Meng, W.-Y. Sun, and N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 326–331、査読有
- ⑦ Unusual One-Dimensional Branched-Chain Structures Assembled by a Novel Imidazole-Containing Tripodal Ligand with Cadmium(II) Salts and Their Fluorescent Property; L.-Y. Kong, X.-H. Lu, Y.-Q. Huang, H. Kawaguchi, Q. Chu, H.-F. Zhu, W.-Y. Sun, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 331–338、査読有
- ⑧ Synthesis and Crystal Structure of Mn(II) and Zn(II) Complexes with 1,3,5-Tris(carboxymethoxyl)benzene Ligand; G. Wu, Y. Wang, X.-F. Wang, H. Kawaguchi, W.-Y. Sun, *J. Chem. Cryst.* **2007**, 37, 199–205、査読有
- ⑨ $[MoFe_3S_4]^{3+}$ and $[MoFe_3S_4]^{2+}$ Cubane Clusters Containing a Pentamethylcyclopentadienyl Molybdenum Moiety; T. Komuro, H. Kawaguchi, J. Lang, T. Nagasawa and K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1–9、査読有
- ⑩ Synthesis and Structural Determination of New Multidimensional Coordination Polymers with 4,4'-Oxybis(benzoate) Building Ligands: Construction of Coordination Polymers with Heteroorganic Bridges; M Kondo, Y. Irie, M. Miyazawa, H. Kawaguchi, S. Yasue, K. Maeda and F. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 136–141、査読有
- ⑪ Zirconium Complexes of the Tridentate Bis(aryloxy)-N-Heterocyclic-Carbene Ligand: Chloride and Alkyl Functionalized Derivatives; D. Zhang, H. Aihara, T Watanabe, T. Matsuo, and H. Kawaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 234–242、査読有
- ⑫ Mono {hydrotris(mercaptoimidazolyl)borato} Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Halides; S. Senda, Y Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J.-L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9914–9925、査読有
- ⑬ Deprotonation Attempts on Imidazolium Salt Tethered by Substituted Phenol and Construction of Its Magnesium Complex by Transmetalation; D. Zhang and H. Kawaguchi, *Organometallics* **2006**, 25, 5506–5509、査読有
- ⑭ Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a Two-dimensional Herringbone-like Network with Praseodymium(III) Nitrate and 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene (bib); W.-L. Meng, Z.-H. Zhang, Y. Lv, H. Kawaguchi and W.-Y. Sun, *Appl. Organomet. Chem* **2006**, 20, 399–403、査読有
- ⑮ Molecular Cage, One-dimensional Tube and Two-dimensional Polycatenane Obtained from Reactions of Flexible Tripodal ligand 1,3,5-Tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene with Copper Salts; W.-L. Meng, J. Fan, T.-a. Okamura, H. Kawaguchi, Y. Lv, W.-Y. Sun and N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1890–1896、査読有
- ⑯ Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Novel Copper(II) Complexes with the Flexible Bidentate Ligand 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene; W.-L. Meng, G.-X. Liu, T.-a. Okamura, H. Kawaguchi, Z.-H. Zhang, W.-Y. Sun and N.

Ueyama, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2092–2102、査読有

- ⑰ From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes; T. Matsuo and H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363、査読有
- ⑱ A Tantalum(V) Carbene Complex: Formation of a Carbene-Bis(phenoxide) Ligand by Sequential Proton and Hydride Abstraction; T. Watanabe, T. Matsuo and H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6580–6582、査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① 川口博之、「フェノキシド多座配位子を用いた多核錯体反応場の構築と反応」、第 58 回錯体化学討論会、シンポジウム「ヘテロ元素架橋多核サイトでの特異な反応性」、2008 年 9 月 20 日、金沢
- ② 川口博之、「遷移金属ヒドリド錯体による小分子活性化-配位子の効果-」、分子研研究会「配位子場制御に基づく機能性錯体の創成と応用-生体から触媒およびデバイスまで-」、2008 年 7 月 18 日、岡崎
- ③ H. Kawaguchi, “Activation of Small Molecules by Niobium Complexes Having Triphenoxide Ligands,” Workshop on Bioinorganic and Organometallic Perspectives in Activation of Small Molecules, 2007 年 11 月 18 日、岡崎
- ④ H. Kawaguchi, “Benzylidene-bridged Dizioconium Complexes Supported by Anisole-diphenoxide Ligands,” The First Asian Conference on Coordination Chemistry, 2007 年 7 月 30 日、岡崎
- ⑤ 川口博之、「還元系フェノキシド錯体による小分子活性化」、分子研研究会「金属と分子集合-新領域創成をめざして-」、2007 年 6 月、岡崎
- ⑥ H. Kawaguchi, “Early Transition Metal Complexes Bearing Phenoxide Multidentate Ligands,” 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, 2006 年 12 月 1 日、宇治
- ⑦ H. Kawaguchi, “Early Transition Metal Complexes Supported by Multidentate Phenoxide Ligands,” The Sixth China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJSMCC-2006), 2006 年 10 月 23

日, Huangshan (China)

- ⑧ 川口博之、「4 および 5 族遷移金属フェノキシド錯体による小分子活性化」、第 9 8 回触媒討論会、2006 年 9 月 29 日、富山
- ⑨ 川口博之、「多座フェノキシド配位子をもつ前周期遷移金属錯体の化学：合成と反応性」、第 3 9 回有機金属若手の回夏为学校、2006 年 7 月 12 日、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 博之
東京工業大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20262850

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし