

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2010～2014

課題番号：22105008

研究課題名(和文)小分子活性化能をもつ高反応性金属錯体の合成と機能解明

研究課題名(英文) Synthesis and Function of Highly Reactive Metal Complexes Capable of Activating Small Molecules

研究代表者

川口 博之(Kawaguchi, Hiroyuki)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20262850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 83,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、かさ高い置換基を導入したフェノキシド配位子を用い、配位不飽和な低原子価種の前駆体となる前周期遷移金属錯体を合成した。例えば、フェノキシド配位子を2つもつジルコニウム錯体を還元することにより、トルエン分子に2つのジルコニウム金属が配位子した逆サンドイッチ型構造をもつ二核錯体が得られた。この錯体はトルエン分子が脱離することにより、配位不飽和なジルコニウム(II)錯体としての反応性を示すことを、有機アジドなどとの反応により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we designed and synthesized precursors for low-coordination, low-valent complexes of early transition metals by utilizing sterically encumbered phenoxide ligands. For example, reduction of a zirconium dichloride complex bearing two bulky phenoxide ligands in toluene led to formation of a toluene-bridged inverted-sandwich dizirconium complex according to X-ray diffraction and NMR spectroscopic studies. This dinuclear complex was found to behave as a source of a low-coordination zirconium and a multi-electron reductant along with toluene extrusion. The inverted-sandwich complex was treated with alkyl azide to generate a mononuclear imide complex, where organic azide underwent two-electron reduction.

研究分野：錯体化学

キーワード：高反応性金属錯体 フェノキシド錯体 低酸化状態 配位不飽和種 前周期遷移金属

1. 研究開始当初の背景

低原子価状態の前周期遷移金属錯体は、窒素分子 N_2 に代表される反応性の低い分子(安定小分子)を活性化することが知られている。しかし、その様な化学種は不均化反応や補助配位子の再配列等が容易におこり、その反応性を制御することが困難である。例えば、窒素分子の活性化反応では、金属錯体と還元剤(KC_8 など)の反応で生成する活性種を単離することなく、窒素分子を直接作用させることが一般的であり、活性種や反応機構が不明なものが多い。しかし、安定小分子の新しい変換反応を開拓するには、活性種の機能を理解することが必須であり、高反応性の配位不飽和錯体あるいはその前駆体となる錯体を如何に合成、単離するかが鍵となる。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、構造が明確な分子性金属錯体を反応場とした小分子の直截的な物質変換の開拓を行うことである。上記に示した研究背景を踏まえ、本研究の目的達成を目指し、事項に挙げる課題に取り組む。

- (1) 高反応活性金属錯体の合成・単離を行い、その構造と電子状態を明らかにする。
- (2) 上記(1)で合成した金属錯体による小分子の活性化反応を行う。特に、活性化すべき小分子として N_2 , CO , CO_2 , CH_4 に焦点をあて研究を進める。
- (3) 実験および理論研究を通して、(2)で見出した小分子活性化の反応機構の解明を行う。

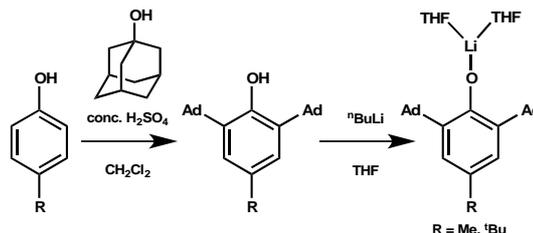
3. 研究の方法

安定小分子の活性化には、(i) 配位不飽和な金属中心、(ii) 高い還元力、(iii) 多電子還元能の3つの要素を兼ね備えた金属錯体が必要である。この種の金属錯体は極めて反応性が高く、自己分解反応(不均化反応、分子内 C-H 活性化など)が優先して起こることが合成上の問題点である。予備実験において、アダマンチル基を導入したフェノキッド配位子が、上記の2つの特性をもつ金属錯体の自己分解反応を抑制できる補助配位子として最適であることを見出している。よって、この配位子およびその誘導体を用い、高反応活性種である金属錯体の合成・単離をおこなう。特に、高い小分子活性化能をもつことが知られている前周期遷移金属を中心に研究を進める。

4. 研究成果

フェノキッド配位子を用いた活性な金属錯体の合成において問題になるのは分子内での C-H 活性化反応である。フェノキッド配位子は1つの酸素を配位原子として金属に結合するため、金属中心は配位不飽和な傾向にある。この様な配位環境を制御する目的で、フェノキッド配位子のオルト位には様々な置換基を導入したものが用いられる。しかし、オルト位の置換基は金属中心の近傍に位置

しており、分子内 C-H 活性化を経て安定なメタラサイクル化合物を形成する傾向がある。高反応活性金属錯体の失活過程である分子内 C-H 活性化を抑制するためにアダマンチル基を導入したフェノキッド配位子(2,6-diadamantyl-4-R-phenoxy; ${}^R\text{ArO}$; $R = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$)を用いた錯体合成を計画した。



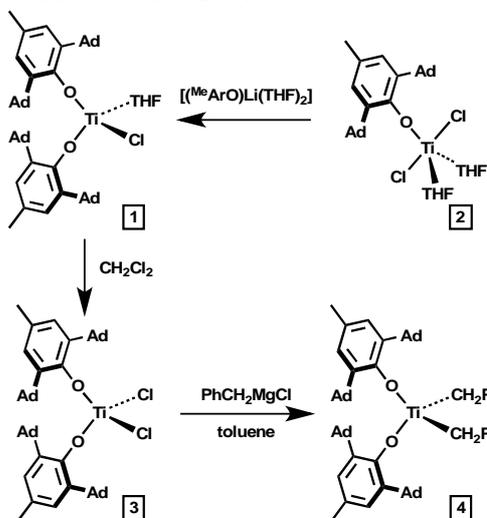
配位子の前駆体 ${}^R\text{ArOH}$ は対応する *p*-R-phenol と 2 倍等量の 1-adamantanol を硫酸存在下で反応することで得た。フェノール ${}^R\text{ArOH}$ の脱プロトン化反応は THF 中で BuLi を作用させることで容易に進行し、THF/ヘキサンの混合溶媒からリチウム化合物 [${}^R\text{ArO}$ Li(THF) $_2$] を無色結晶として得た。チリオ体 [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ Li(THF) $_2$] の X 線構造解析より、リチウムのまわりには1つのフェノキッド配位子と2つの THF 分子が配位子しており、3配位の三角錐構造をとる。一般的にアルカリ金属フェノキッドは会合体を形成する。例えば、オルト位に tert-ブチル基をもつ場合は 2 量体 [$\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_2\{\text{O}-2,6-{}^t\text{Bu}_2-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2$]、フェニル基を持つ場合は 3 量体 [$\text{Li}_3\{\text{O}-2,6-\text{Ph}_2-3,5-{}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_3\}_2$] をそれぞれ形成する。一方、オルト位に導入したアダマンチル基の高さを反映し、 [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ Li(THF) $_2$] は単量体構造をとる。

(1) チタン錯体の合成

高いフェノキッド配位子として一般的に用いられている 2,6-di-tert-butyl-phenoxide (= ${}^t\text{ArO}$) のチタン錯体では、酸化数が IV 価の時には [${}^t\text{ArO}$] $_2\text{TiCl}_2$]、 [${}^t\text{ArO}$] $_3\text{TiCl}$]、III 価の時には [${}^t\text{ArO}$] $_3\text{Ti}$] が生成することが報告されている。この結果は、tert-ブチル基をもつフェノキッド配位子はチタン金属中心に3つまで導入可能であることを示している。錯体形成における配位子の立体的な効果を比較することを目的に、 ${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ 配位子を用いて同様にチタン錯体の合成を行った。

チタン(III)錯体 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ と 2 倍等量の [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ Li(THF) $_2$] を THF 中で反応させると [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$] $_2\text{TiCl}(\text{THF})$ (**1**) が得られた。錯体 **1** は黄緑色結晶として収率 83% で得られるが、黄色結晶の [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$] $_2\text{TiCl}_2$ (**2**) が微量含まれている。錯体 **2** のクロロ配位子の1つは ${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ 配位子に置換することができ、錯体 **2** と [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ Li(THF) $_2$] の反応から **1** が得られた。一方、**1** に [${}^{\text{Me}}\text{ArO}$ Li(THF) $_2$] をさらに作用させたがクロロ配位子の置換は起こらず、原料が回収されるのみであった。したがって、高いアダマンチル基をオルト位にもつ

$^{\text{Me}}\text{ArO}$ 配位子はチタン金属中心に2つまでしか結合で出来ない。



チタン(III)錯体 **1** を CH_2Cl_2 に溶かすと、溶液が黄緑色から赤色へと変化するのが観測された。反応過程で金属中心が III 価から IV 価へと酸化され、 $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_2\text{TiCl}_2]$ (**3**) が定量的に得られた。興味深いことに、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ と $[(^{\text{Me}}\text{ArO})\text{Li}(\text{THF})_2]$ の反応から **3** は得られなかった。これは、Ti(IV)が Ti(III)よりも小さいために嵩高いフェノキシド試薬によるクロロ配位子の置換反応が阻害されたと考えられる[イオン半径, Ti(III) 0.67 Å; Ti(IV) 0.605 Å]。

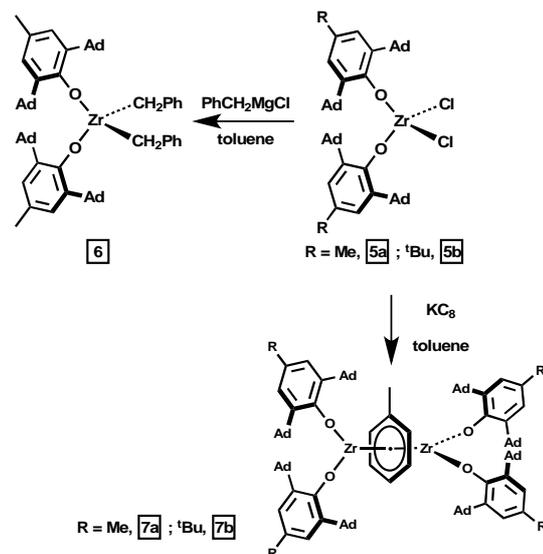
次に **1** のクロロ配位子をベンジル基で置換するために PhCH_2MgCl との反応を行った。しかし、目的のチタン(III)のベンジル錯体は得られず、IV 価錯体である $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**4**) の生成が観測された。ベンジル錯体 **4** と共に、同定できていない常磁性の化合物も同時に得られた。この未同定の化合物に塩化ベンジルを作用させると **3** が得られることから、グリニャール試薬との反応過程で付均化が起こり、チタン(III)錯体 **4** と未同定のチタン(II)化学種が生成したと推測している。

錯体 **1**, **2** および **3** の構造は X 線構造解析により決定し、すべて単核錯体であることを明らかにした。

(2) ジルコニウム(IV)錯体の合成

第 4 族遷移金属の 3d 金属 Ti と比較するために、イオン半径の大きい 4d 金属 Zr を用いて錯体合成を行った[Ti(IV) 0.605 Å; Zr(IV) 0.72 Å]。ジルコニウム(IV)化合物 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ と 2 倍当量のリチウム塩 $[(^{\text{R}}\text{ArO})\text{Li}(\text{THF})_2]$ を THF 中で反応させるとクロロ錯体 $[(^{\text{R}}\text{ArO})_2\text{ZrCl}_2]$ (R = Me, **5a**; ^tBu, **5b**) が無色結晶として得られた。興味深いことに、合成を THF 中で行い、出発原料に THF 付加物を用いたにも関わらず、生成物であるジルコニウム錯体 **2** への THF の配位は観測されなかった。また、過剰量の $[(^{\text{R}}\text{ArO})\text{Li}(\text{THF})_2]$ を用いた反応でも **5** が得られ、さらにクロロ配位子が置換された錯体 $[(^{\text{R}}\text{ArO})_3\text{ZrCl}]$ の生成は観測さ

れなかった。一方、 $^{\text{R}}\text{ArO}$ 配位子を用いた同様の反応では類似錯体 $[(^{\text{R}}\text{ArO})_2\text{ZrCl}_2]$ は得られず、3 つの配位子が導入された $[(^{\text{R}}\text{ArO})_3\text{ZrCl}]$ のみが生成することが知られており、Ti よりもイオン半径の大きな Zr においても、 $^{\text{R}}\text{ArO}$ 配位子の立体効果が有効に働いていることがわかる。



X 構造解析の結果、チタン錯体 **3** と同様に **5a** は単核錯体である。2 つのフェノキシド配位子と 2 つの塩素配位子が結合した金属中心は立体障害を避けるために O-M-O 角 [M = Ti 118.35(11)°; Zr 127.73(6)°] が Cl-M-Cl 角 [M = Ti 193.54(9)°; Zr 102.13(3)°] よりも大きくなり、歪んだ四面体構造を持つ。

錯体 **5** のクロロ配位子は $^{\text{R}}\text{ArO}$ 配位子で置換することはできないが、他の有機配位子への置換は可能である。錯体 **5a** と 2 倍等量の PhCH_2MgCl を反応させると $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**6**) が得られた。チタンおよびジルコニウムのベンジル錯体 **4**, **6** で注目すべき点はその熱的安定性である。例えば、 C_6D_6 溶液の NMR より **6** は 80°C で 4 日間安定である。一方、tert-ブチル基をもつ $[(^{\text{R}}\text{ArO})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ は熱的に不安定である。容易に分子内で σ 結合メタセシスが起こり、シクロメタル化合物 $[(^{\text{R}}\text{ArO})\text{Zr}(\text{O}-^{\text{t}}\text{Bu}-\text{CH}_2\text{CMe}_2-\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ が生成する。

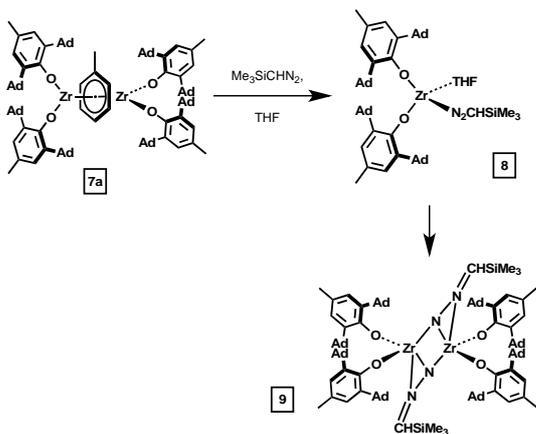
(3) 逆サンドイッチ型ジルコニウム錯体の合成

ジルコニウム錯体 **5** と 2 倍当量の KC_8 との反応をトルエン中で行った。反応が進行するに従い、沈殿物の色が紫色へと変化するのが観測された。この紫色沈殿物に CH_2Cl_2 を加えると直ちに反応が起こり、出発原料であるクロリド錯体 **5** が再生する。上記の紫色沈殿物を含むトルエン溶液の攪拌を 3 日間続けると、溶液の色が無色から濃褐色へと変化し、 $[(^{\text{R}}\text{ArO})_2\text{Zr}]_2(\mu-\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})$ (M = Me, **7a**; ^tBu, **7b**) が得られた。

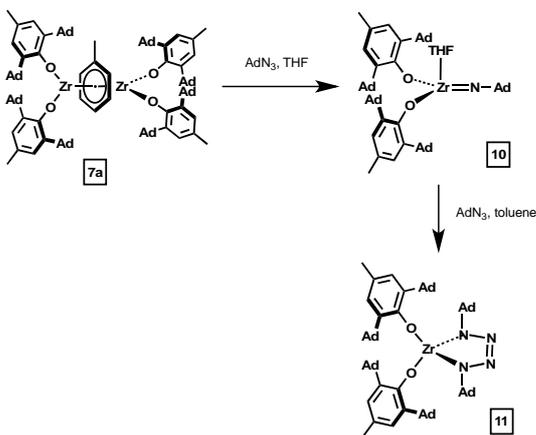
錯体 **7a** の構造は X 線構造解析により明ら

かにした。2つの[(^{Me}ArO)₂Zr]フラグメントが1つのトルエン分子を挟み込んだ逆サンドイッチ構造をとる。トルエン分子はη⁶:η⁶形式で2つのジルコニウム金属に結合しており、twist boat conformationをとる。錯体7aはD₂対称をもつ分子であり、二つのZrO₂面の二面角は70.2°になる。

錯体7は反磁性であり、NMRではトルエンに由来するシグナルが大きく高磁場側にシフトする。また、錯体7のC₆D₆溶液では、トルエン配位子と溶媒C₆D₆の交換は観測されなかった。これらのことは、溶液中でも2核構造が強固に保持されていることを示している。



錯体7はピリジン、THF、COと反応しないが、ジアゾメタンN₂CHSiMe₃をTHF中に加えるとトルエンの置換が進行し、単核錯体(^{Me}ArO)₂Zr(N₂CHSiMe₃)(thf)(8)が生成する。錯体8のジアゾメタン部位は熱的に安定であるが、加熱するとTHFの解離が起こり、2核錯体[(^{Me}ArO)₂Zr(N₂CHSiMe₃)₂](9)が得られた。ジアゾメタンがside-onおよびend-onで各ジルコニウム金属に結合することにより、2核構造をとっている。

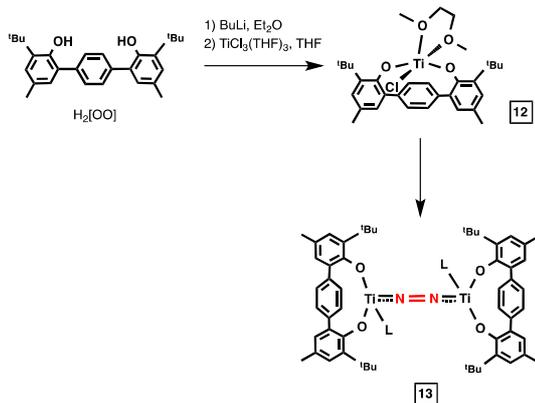


錯体7にCH₂Cl₂を加えると金属中心はZr(IV)へと酸化され、ジクロリド錯体5の生成が観測された。また、アジドとも金属中心の酸化を伴いながら容易に反応する。例えば、錯体7のTHF溶液に2倍当量のAdN₃を加えると窒素の発生を伴いながら、イミド錯体

(^{Me}ArO)₂Zr(NAd)(thf)(10)が得られる。錯体10はさらに一倍当量のアジドと反応し、tetraazabutaziene配位子をもつ(^{Me}ArO)₂Zr(N₄-Ad₂)(11)を与える。これらの結果は、逆サンドイッチ型錯体のトルエン配位子は置換活性であり、錯体7はジルコニウム(II)錯体[(^RArO)₂Zr]の前駆体として働くことを示している。

(4) p-ターフェノキシド配位子を用いたジルコニウム錯体

金属-アレーン相互作用が可能な部位を配位子骨格にもつp-ターフェノキシド配位子[OO]を新たに設計し、チタン錯体の合成に適用した。



配位子のリチウム塩Li₂[OO]とTiCl₃(thf)₃を反応させた後、DMEから再結晶することによりチタン(III)錯体[OO]TiCl(DME)(12)を得た。このチタン錯体12を窒素雰囲気下でKC₈により還元すると、窒素錯体[(OO)Ti(DME)]₂(μ-N₂)(13)が得られた。X線構造解析の結果、N₂配位子がend-on型で2つのチタン金属中心を架橋した二核構造をもつことが明らかになった。チタン金属中心とアレーン部位との相互作用は存在しない。N₂配位子のN-N結合は1.238(9) Åと伸長しており(free N₂, 1.098 Å)、窒素分子が強く活性化されていることを示している。また、ラマンスペクトルではN₂配位子のN-N伸縮に由来する吸収ν_{NN}が窒素ガス(2331 cm⁻¹)と比較すると大きく低波数側にシフトし、1394 cm⁻¹に観測された(¹⁵N₂から同様に合成した¹³-¹⁵Nでは1352 cm⁻¹)。

今後、窒素錯体13の反応性に関する研究を進める。

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11件)

Nitrogen Atom Transfer from a Dinitrogen-Derived Vanadium Nitride Complex to Carbon Monoxide and Isocyanide
Ishida, Y.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16990–16993. (査読有)

DOI: 10.1021/ja510317h
Methylene-Linked Anilide-Bis(aryloxyde)
Ligands: Lithium, Sodium, Potassium,
Chromium(III), and Vanadium(III)
Ligation
Ishida, Y.; Kawaguchi, H. *Inorg. Chem.*
2014, *53*, 6775–6787. (査読有)
DOI: 10.1021/ic5005853
Synthesis of Titanium and Zirconium
Complexes Supported by a p-Terphenoxide
Ligand and Their Reactions with N₂, CO₂
and CS
Kurogi, T.; Ishida, Y.; Kawaguchi, H. *Chem.*
Commun. **2013**, *49*, 11755–11757. (査
読有)
DOI: 10.1039/C3CC47284A
Reduction of Carbon Monoxide by a
Tetrakis(aryloxyde)diniobium Complex
Having Four Bridging Hydrides
Kurogi, T.; Ishida, Y.; Hatanaka, T.;
Kawaguchi, H. *Dalton Trans.* **2013**, *46*,
7510–7513. (査読有)
DOI: 10.1039/C2DT32798H
Reactions of a Niobium Nitride Complex
Prepared from Dinitrogen: Synthesis of
Imide and Ureate Complexes and
Ammonia Formation
Akagi, F.; Suzuki, S.; Ishida, Y.; Hatanaka,
T.; Kawaguchi, H. *Eur. J. Inorg. Chem.*
2013, 3930–3936. (査読有)
DOI: 10.1002/ejic.201300172
Synthesis and Structures of Transition Metal
Pacman Complexes of Heteroditopic
Schiff-Base Pyrrole Macrocycles
Leeland, J. W.; Finn, C.; Escuyer, B.;
Kawaguchi, H.; White, F. J.; Nichol, G. S.;
Slawin, A. M. Z.; Love, J. B. *Dalton Trans.*
2012, *45*, 13767–13990. (査読有)
DOI: 10.1039/C2DT31850D
Multielectron Reduction of Diazoalkane
and Azides via Reversible Cyclometalation
in Ditantalum Complexes
Kurogi, T.; Ishida, Y.; Hatanaka, T.;
Kawaguchi, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*,
6809–6811. (査読有)
DOI: 10.1039/c2cc32535g
Synthesis of Two-coordinate Iron
Aryloxides and Their Reactions with
Organic Azide: Intramolecular C-H Bond
Amination
Hatanaka, T.; Miyake, R.; Ishida, Y.;
Kawaguchi, H. *J. Organomet. Chem.*
2011, *696*, 4045–4050. (査読有)
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.06.049
Insertion and Reduction Chemistry of
Isocyanide with a Ditantalum Hydride
Complex
Watanabe, T.; Kurogi, R.; Ishida, Y.;
Kawaguchi, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*,
7701–7703. (査読有)

DOI: 10.1039/C1DT10040H
Synthesis and Reactivity of Niobium
Complexes Having a Tripodal Triaryloxyde
Ligand in Bidentate, Tridentate, and
Tetradentate Coordination Modes
Akagi, F.; Ishida, Y.; Matsuo, T.;
Kawaguchi, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*,
2375–2382. (査読有)
DOI: 10.1039/c0dt01022g
Syntheses and Characterization of New
Nickel Coordination Polymers with
4,4'-Dipyridylsulfide. Dynamic
Rearrangements of One-Dimensional
Chains Responding to External Stimuli:
Temperature Variation and Guest
Releases/Re-Inclusions
Kondo, M.; Takahashi, H.; Watanabe, H.;
Shimizu, Y.; Yamanishi, K.; Miyazawa,
M.; Nishina, N.; Ishida, Y.; Kawaguchi, H.;
Uchida, F. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*,
2821–2838. (査読有)
DOI: 10.3390/ijms11082821

〔学会発表〕(計6件)

川口博之、錯体化学会第64回討論会
「アニオン性ニオブヒドリド錯体
と窒素分子の反応における対カチ
オン効果」(シンポジウム)2014年9
月18日、中央大学後楽園キャンパス(東
京都文京区)
川口博之、International Conference on
Coordination Chemistry
(ICCC-41)“Synthesis and Reactions of
Group 5 Metal Hydride Complexes
Supported by Phenoxide Ligands”, 2014年
7月25日(Suntec, Singapore)
川口博之、長崎大学 化学・物質工学セ
ミナー「前周期遷移金属錯体を反応場と
した二酸化炭素の触媒的および量論的
分子変換」2013年11月29日、長崎大学
文教キャンパス(長崎県長崎市)
川口博之、International Mini-Symposium
on Bioinorganic Chemistry on Nitrogenase
Active Sites, “A Historical Perspective of
the Activation and Functionalization of
Dinitrogen”, 2013年11月11日、名古屋
大学(愛知県名古屋市千種区)
川口博之、3rd Asian Conference on
Coordination Chemistry, “Tantalum and
Niobium Hydride Complexes Supported by
Aryloxyde Ligands” 2011年10月17~20
日、New Delhi, India
川口博之、3rd Erlangen Symposium on
Redox-Active Metal Complexes: Control of
Reactivity via Molecular Architecture,
“Small Molecule Activation by Group 5
Metal Hydrides Having Aryloxyde Ligands”
2011年10月6~8日、Erlangen, Germany

〔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.chemistry.titech.ac.jp/~kawaguchi/index.html>

6．研究組織

(1)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