

## 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 3月24日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21245015

研究課題名（和文）高原子価ヒドリド錯体を用いた分子変換反応場の構築

研究課題名（英文）Assembly of Reaction Place by Using High Valent Metal Hydride Complexes

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（和文）：

特異な電子構造や幾何構造をもち、新しい錯体および有機金属化学の基幹化合物となる高原子価ヒドリド錯体の合成と機能の解明を目指し、研究を行った。その結果、複数のアリーロキシド基を連結した多座補助配位子を用いと前周期遷移金属の高原子価ヒドリド錯体を合成できることを明らかにした。さらに、高原子価ヒドリド錯体と一酸化炭素の反応において、C-CおよびC-H結合形成、C-O結合切断が進行し、イノレート錯体が生成することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we have planned to explore the chemistry of high valent metal hydride complexes. The use of aryloxy-derived multidentate supporting ligands allows us to isolate a variety of hydride complexes of early transition metals in high oxidation states. We found that these electron-deficient hydride complexes are capable of activating small molecules. For example, a tantalum hydride complex undergo C-O bond cleavage of CO followed by C-C and C-H bond formation, resulting in formation of an ynolate complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2010年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2011年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
年度			
年度			
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学、ヒドリド錯体、金属間結合、2核錯体、多座配位子、アリーロキシド錯体、アニリド錯体

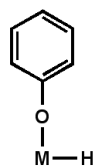
## 1. 研究開始当初の背景

ヒドリド錯体は水素化反応、重合反応等の触媒反応や量論反応に於ける鍵化合物として極めて重要な化合物群である。様々なヒドリド錯体が報告されているが、その多くは $\pi$ 系有機アニオン種(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>等)、ホスフィン、CO等の所謂ソフトな配位子により安定化されている。その結果、ヒドリド錯体は金属中心

が電子的かつ立体的に飽和したソフトな状態、低原子価状態をとる傾向がある。一方、このような低原子価ヒドリド錯体とは正反対の電子状態をもつ錯体として、高原子価ヒドリド錯体がある。この高原子価ヒドリド錯体では、大きく分極した金属—ヒドリド結合とルイス酸性の強い金属中心の組み合わせにより、従来型の低原子価ヒドリド錯体とは全

く異なる化学特性の発現が期待できる。しかし、その研究は世界的に遅れている。

#### 高原子価ヒドリド錯体



- ・金属中心は高原子価
- ・ハードな配位子が結合
- ・電子的、立体的に不飽和
- ・大きく分極したM-H結合

#### 低原子価ヒドリド錯体



- ・低原子価状態をとる傾向が大
- ・ソフトな配位子が結合
- ・電子的、立体的に飽和

高原子価ヒドリド錯体の化学の確立を目指し、本研究を計画した。

#### 2. 研究の目的

高原子価金属ヒドリド錯体の化学の基盤形成を目的に、これまでの研究で得られた成果を踏まえ、以下に挙げる目標に取り組み、研究期間内でこれらの実現を目指す。

- (1) アリールオキシド基を骨格に組み込んだ多座配位子を補助配位子として用いて、高原子価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) 上記で確立した合成法を駆使し、高原子価ヒドリド錯体を用いた反応場を設計、構築する。
- (3) 上記で構築した錯体反応場を用いて、活性化が困難な小分子の新しい反応性を開拓する。
- (4) 本研究で見出した小分子活性化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

申請者のこれまでの研究では、アリールオキシド3座補助配位子を用いて、高原子価ヒドリド錯体の合成を行ってきた。これらの錯体の特徴として次の2点が挙げられる。

- (1) 高原子価の金属(M)、アリールオキシド配位子(OAr<sup>-</sup>)、ヒドリド配位子(H<sup>-</sup>)の3つの組み合わせのみからなる錯体(ArO)<sub>n</sub>M(H)<sub>m</sub>は、立体的かつ電子的に極めて不飽和な錯体であり、求電子性の強い金属中心と大きく分極したM-H結合を併せ持つ。
- (2) 高原子価状態のハードな金属中心は、ハードなπドナー配位子であるアリールオキシド基により安定化されている。しかし、ヒドリド配位子がH<sub>2</sub>として還元的脱離すると、金属中心は低原子価状態のソフトな状態になる。すなわち、ソフトな金属にハードなアリールオキシド基が複数個、キレート配位子として強制的に結合した状態

になる。このソフト-ハードのミスマッチにより異常な電子状態(極めて高い塩基性と還元力)が出現する。

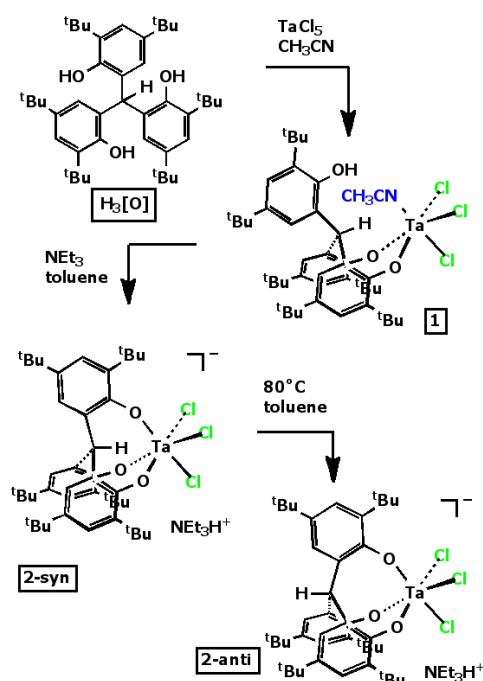
我々が合成した高原子価ヒドリド錯体の上記2つの特徴を最大限に引き出し、その相乗効果により、新しい分子変換反応の開拓を目指し、研究を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 3脚型アリールオキシド配位子をもつタンタルヒドリド錯体の合成

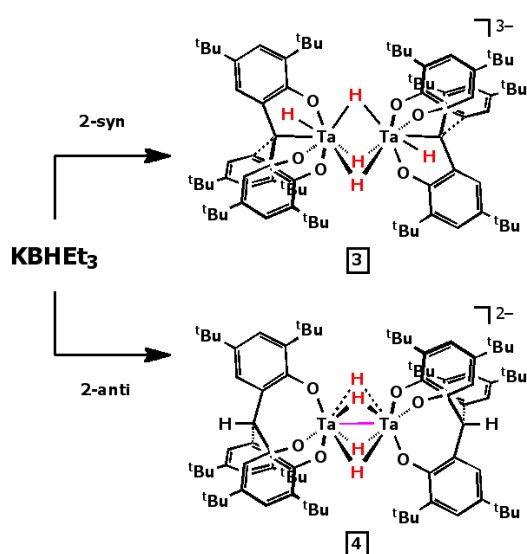
多座アリールオキシド補助配位子として、3つのアリールオキシド基をオルト位で1つのメチン炭素で連結した3脚型構造をもつ配位子[O<sub>3</sub>]を用い、タンタル錯体の合成を行った。

トリフェノール H<sub>3</sub>[O<sub>3</sub>]と3倍等量の BuLiの反応から得られるリチウム塩 Li<sub>3</sub>[O<sub>3</sub>]を TaCl<sub>5</sub>に作用させたが、単離可能なタンタル錯体は得られなかった。次に、TaCl<sub>5</sub>と H<sub>3</sub>[O<sub>3</sub>]の1:1の混合物を CH<sub>3</sub>CNに溶解し、加熱還流すると HCl ガスが生成すると共に、[H(O<sub>3</sub>)]TaCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN) (**1**)が得られた。[H(O<sub>3</sub>)]配位子は2つの酸素原子で金属中心に2座配位子として結合しており、残りのフェノール基は脱プロトン化されておらず、金属中心との相互作用もない。タンタル中心にはさらに3つの塩素配位子と1つの CH<sub>3</sub>CN 分子が結合しており、錯体 **1** は6配位の八面体構造をもつ。



単離した錯体 **1** のトルエン溶液に NEt<sub>3</sub> を加えると、残る1つのフェノール基の脱プロトン化が進行し、(NEt<sub>3</sub>H)[(syn-O<sub>3</sub>)TaCl<sub>3</sub>] (**2-syn**) が生成する。脱プロトン反応で生成したアン

モニウムイオンは対カチオンとして存在する。アニオン部位では、タンタル金属に[O<sub>3</sub>]配位子が3つの酸素で facial 型の3座配位子として結合している。さらに3つの塩素配位子が結合することで、アニオン部分は八面体構造をもつ。金属中心に[O<sub>3</sub>]配位子が3座配位子として結合した場合、メチン架橋部位のC-H結合が金属中心に向けた syn 型、反対に向けた anti 型の2種類の異性体が存在する。本反応では、速度論的に syn 型異性体 **2-syn** が最初に生成した。錯体 **2-syn** は熱的に不安定であり、そのトルエン溶液を加熱すると徐々に anti 型への異性化が進行し、熱力学的に安定な (NEt<sub>3</sub>H)[(anti-O<sub>3</sub>)TaCl<sub>3</sub>] (**2-anti**) が定量的に得られた。



次に得られた錯体 **2** の塩素配位子をヒドリド配位子に置換することを検討した。syn 型錯体 **2-syn** とヒドリド試薬  $\text{KBHET}_3$  の反応では、 $[\text{K}(\text{DME})]_3\{[(\text{O}_3\text{C})\text{Ta}(\text{H})]_2(\mu\text{-H})_3\}$  (**3**) が得られた。出発錯体 **2-syn** では syn 型構造をとる [O<sub>3</sub>]配位子のメチン水素が金属近傍に存在する。その結果、容易に分子内 C-H 結合活性化反応が進行し、新しい4座配位子 [O<sub>3</sub>C]<sub>4</sub> が生成する。この [O<sub>3</sub>C]配位子は3つの酸素と1つの炭素原子で金属中心に結合している。錯体 **3** では、各タンタルに末端ヒドリド配位子が1つ結合している。さらに、2つの [(O<sub>3</sub>C)Ta(H)]フラグメントが3つのヒドリド配位子に架橋された2核構造をもつ。タンタル金属の酸化数は反応過程で見掛け上変化はなく、V 価である。

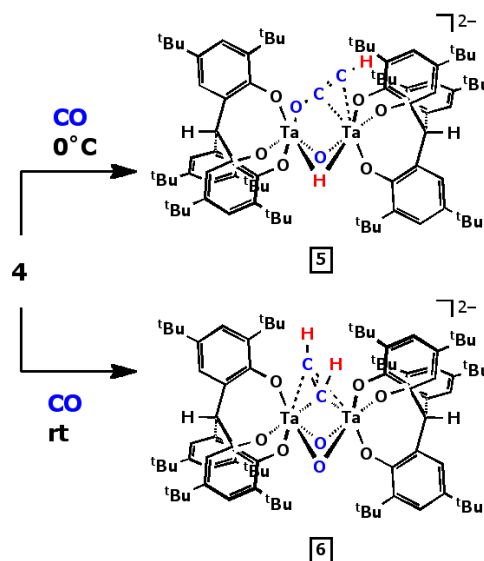
一方、**2-syn** で観測された agostic 相互作用を持たない錯体 **2-anti** を用いて同様に反応を行うと  $[\text{K}(\text{dme})]_2\{[(\text{anti-O}_3)\text{Ta}](\mu\text{-H})_4\}$  (**4**) が得られた。反応過程で C-H 結合活性化は進行せず、anti 型構造を保持している。ヒドリド試薬は一部還元剤として作用しており、金属中心は Ta(V)から Ta(IV)へと還元されている。錯体 **4** は、2つの [(anti-O<sub>3</sub>)Ta]フラグメントが

4つの架橋ヒドリド配位子で連結された2核錯体である。錯体 **4** は金属間結合をもち、反磁性化合物である。

## (2) タンタル-ヒドリド錯体の反応

錯体 **4** のニオブ類似体は、窒素分子との反応では6電子還元剤として作用し、N-N3重結合を切断することでニトリド錯体を与えることを以前に我々は見いだしている。一方、タンタル錯体 **4** は窒素分子に対して不活性である。これは、5d 金属であるタンタル錯体が4d 金属であるニオブ錯体よりも還元され難く、窒素分子によるヒドリド配位子の置換反応が抑制されているためである。

次に、錯体 **4** と CO の反応を行った。反応温度により、生成物が異なることが観測された。錯体 **4** のベンゼン溶液を低温で常圧の CO 雰囲気下で放置すると、イノラート錯体  $[\{(\text{anti-O}_3)\text{Ta}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-H})(\mu\text{-OC}\equiv\text{CH})]^{2-}$  (**5**) が生成する。反応過程で、一酸化炭素の C-O 結合切断、C-C 結合および C-H 結合の生成が連続的に進行し、イノラート配位子が生成している。これは、一酸化炭素をイノラートへと変換した初めての例である。



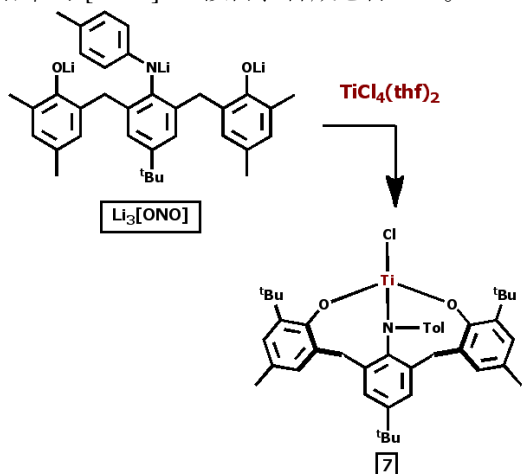
反応過程で [(anti-O<sub>3</sub>)Ta]フラグメントの構造は保持されている。一方、錯体 **4** の4つの架橋ヒドリド配位子のうち2つは水素分子として脱離している。もう1つのヒドリド配位子はイノラート配位子に取り込まれ、残る1つは2つの金属間を架橋している。2つの金属はさらに一酸化炭素の C-O 結合切断で生成したオキソ配位子およびイノラート配位子に架橋されており、錯体 **5** は3重架橋2核構造をもつ。<sup>1</sup>H NMR においてヒドリド配位子およびイノラート配位子 OCCH は 10.3ppm および 9.06ppm にそれぞれ観測された。

一方、室温で同様に錯体 **4** と CO の反応を行うと、アルキン錯体  $[\{(\text{anti-O}_3)\text{Ta}\}_2(\text{HC}\equiv\text{CH})(\mu\text{-O})_2]^{2-}$  (**6**) の生成が観測された。錯体 **5**

および **6** の生成機構の詳細は不明であるが、錯体 **5** から錯体 **6** への変換は観測されなかった。

### (3) アリールオキシド/アニリド混合型 3 座配位子をもつヒドリド錯体の合成

我々は以前に 3 つのアリールオ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配位子を用いた錯体合成を報告してきた。本研究では、その鎖状型 3 座アリールオキシド配位子の一部をアニリド基に置換した新しいアリールオキシド/アニリド混合型配位子[ONO]<sup>3-</sup>の設計、合成を行った。

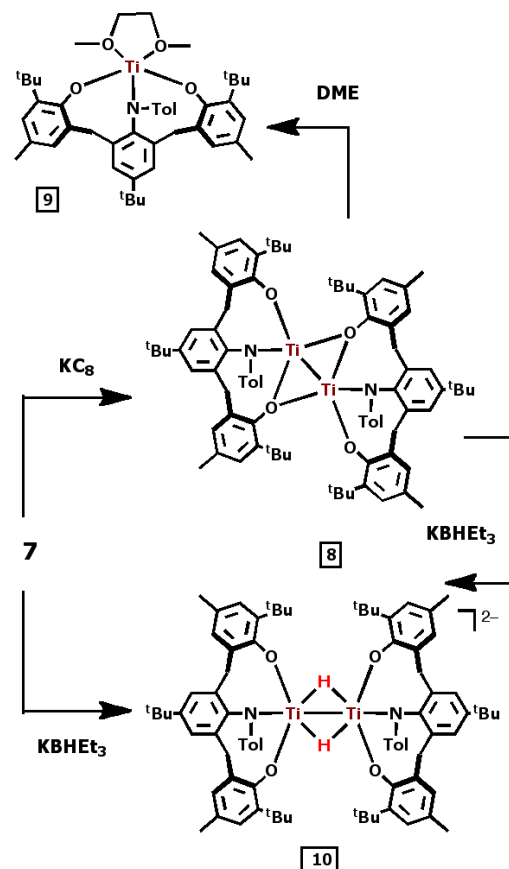


3 倍等量の BuLi と H<sub>3</sub>[ONO]をトルエン中で反応させることで、Li<sub>3</sub>[ONO]を合成した。この配位子のリチウム塩に TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> をトルエン中で作用させると単核錯体[ONO]TiCl (**7**)が得られた。錯体 **7** をカリウムグラファイトで還元するとチタン 3 価の 2 核錯体 [(ONO)Ti]<sub>2</sub> (**8**)が得られた。ベンゼンなどの非配位性の溶媒中では錯体 **8** は固体構造で観測された 2 核構造が保持されており、反磁性である。しかし、配位性溶媒である DME に溶解すると常磁性の単核錯体[(ONO)Ti(DME)] (**9**)が生成する。

錯体 **7** に KBHET<sub>3</sub> を 2 倍等量反応させると [(ONO)Ti(μ-H)]<sub>2</sub><sup>2-</sup> (**10**)が得られた。反応過程で、ヒドリド試薬は一部、還元剤として作用しており、チタン中心は IV 価から III 価へと還元されている。そこで、あらかじめ還元されている Ti(III)錯体である **8** に KBHET<sub>3</sub> を作用させてもヒドリド錯体 **10** の生成が観測された。

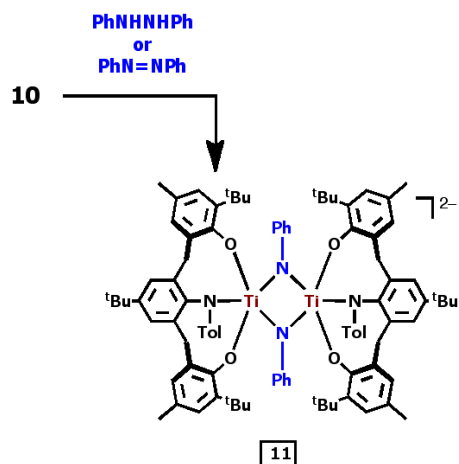
X 線構造解析より、錯体 **10** では、チタン(III)の[ONO]Ti フラグメントの 2 つが 2 個のヒドリド配位子で架橋した 2 核構造を持つことが明らかになった。構造中心に存在する Ti<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 骨格はバタフライ構造を示しており、金属間距離は 2.7275(13) Å と短く、金属間結合が存在すると考えられ、ヒドリド錯体 **10** が反磁性であることと一致している。このことは分子軌道計算の結果とも一致しており、錯体 **10**

は Ti-Ti 結合をもつ珍しい錯体である。



### (4) チタン-ヒドリド錯体の反応

ヒドリド錯体 **10** にジフェニルヒドラジン PhNHNHPh を反応させると、水素ガスの発生を伴い、イミド架橋の 2 核錯体 [(ONO)Ti(μ-NPh)]<sub>2</sub><sup>2-</sup> (**11**)が得られた。アゾベンゼンとの反応でも錯体 **11** の生成が観測された。



### 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 9 件)

- ① “Insertion and Reduction Chemistry of Isocyanide with a Ditantalum Hydride Complex”, T. Watanabe, R. Kurogi, Y. Ishida and H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7701–7703. (査読有)
- ② “Synthesis and Structures of Zirconium(IV) Complexes Supported by 2,6-di-Adamantylaryloxy Ligands and Formation of Arene-bridged Dizirconium Complexes with an Inverse Sandwich Structure”, T. Watanabe, Y. Ishida, T. Matsuo and H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2010**, 484–491. (査読有)
- ③ Synthesis and Structures of Zirconium(IV) Complexes Supported by 2,6-di-Adamantylaryloxy Ligands and Formation of Arene-bridged Dizirconium Complexes with an Inverse Sandwich Structure; T. Watanabe, Y. Ishida, T. Matsuo and H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2010**, 484–491. (selected as *Hot Article*) (査読有)
- ④ “Reductive Coupling of Six Carbon Monoxides by a Ditantalum Hydride Complex”, T. Watanabe, Y. Ishida, T. Matsuo, and H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3474–3475. (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- ① H. Kawaguchi, “Tantalum and Niobium Hydride Complexes Supported by Aryloxy Ligands,” 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi (India), October 17–20, 2011.
- ② H. Kawaguchi, “Small Molecule Activation by Group 5 Metal Hydrides Having Aryloxy Ligands,” 3rd Erlangen Symposium on Redox-Active Metal Complexes: Control of Reactivity via Molecular Architecture, Erlangen (Germany), October 5–8, 2011.
- ③ 川口博之、「電子欠損型ヒドリド錯体の合成と小分子活性化」、筑波大学学際物質科学研究センター「第 12 回機能性分子シンポジウム」、筑波大学、2010 年 6 月 25 日
- ④ 川口博之、「前周期遷移金属フェノキシド錯体による小分子活性化」、理学研究流動機構シンポジウム「元素化学の可能性」、東京工業大学、2009 年 12 月 4 日

[その他]

ホームページ等

[http://www.chemistry.titech.ac.jp/professor/pro\\_12.html](http://www.chemistry.titech.ac.jp/professor/pro_12.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