

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288026

研究課題名(和文) 金属間多重結合をもつ配位不飽和錯体の合成と機能

研究課題名(英文) Synthesis of Coordinatively Unsaturated Complexes with Metal-Metal Bonds

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) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：反応活性な金属間結合をもつ金属錯体の合成と機能解明を目指し、本研究に取り組んだ。アダマンチル基を2,6-位に導入した高高いフェノキシド配位子をもつ錯体とヒドリド試薬の反応から、ヒドリド架橋の二核錯体を合成した。この錯体はd1 Nb(IV)の反磁性錯体であり、ニオブ金属間に相互作用が存在する。このヒドリド錯体にCOを作用させると、COの水素化、脱酸素、C-C結合形成が連続的に進行し、メチリデン架橋錯体を中間体として経過し、ビニリデン架橋の二核錯体が定量的に生成する。本研究により、COの活性化反応において金属間結合が重要な役割を担っていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The starting complex $(ArO)_2NbCl_2$ (1) is prepared by the reaction of $NbCl_4(THF)_2$ with $LiOAr$ in TH. The complex 1 is monomeric, and the metal center adopts a distorted tetrahedral geometry. Addition of KBH_4 to 1 resulted in formation of diamagnetic $[(ArO)_2Nb]_2(\mu-H)_4$ (2), in which two metal centers are bridged by four hydride ligands. Exposure of 2 to CO led to formation of the vinylidene complex (3). The reaction process leading to 3 includes CO hydrogenation, deoxygenation, and C-C coupling accompanied by loss of four hydride ligands and one adamantyl group. When carbonylation of 2 was monitored by NMR spectroscopy, an intermediate $[(AdArO)_2Nb]_2(\mu-O)(\mu-CH_2)$ (4) was observed and it cleanly converted to the vinylidene complex 3 over a period of several hours. In this study, we have shown that the reactive metal-metal bond play an important role in CO activation.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属間結合 フェノキシド配位子 二核錯体 ヒドリド錯体

1. 研究開始当初の背景

金属間に四重結合をもつ化合物 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ に関する Cotton らによる報告以降、多くの研究者が金属間多重結合の化学に取り組み、膨大な数の金属錯体が合成され、その結合状態が明らかにされてきた。近年では、より高い結合次数をもつ化合物、より短い金属間結合をもつ化合物の研究へと進展し、無機化学において重要な研究領域を形成している。

これまでに報告されている金属間多重結合をもつ化合物の大半は金属中心が配位飽和状態にある化学種である。そのため、従来型の金属間多重結合をもつ化学種の反応化学に関する研究では、配位子置換反応が大半を占めている。金属間多重結合上でのアルキン、アルケン、一酸化炭素、窒素分子の活性化に関する Chisholm、Wolczanski、Floriani らの先駆的な研究例はあるが、金属間多重結合に着目した反応化学の研究は立ち遅れている。しかし、Power らが金属間五重結合をもつ初めての分子性化合物を報告した後、その多重結合の反応性に関する研究が報告されるようになった。

申請者はこれまでの研究において、前周期遷移金属ヒドリド錯体の合成、それを用いた安定小分子の変換反応の開拓に取り組んできた。これら一連の反応において、金属間多重結合をもつ配位不飽和な化学種が鍵化合物として働いていることを明らかにした。従来型の金属間多重結合をもつ配位飽和型化合物とは対極にある、金属間多重結合もつ高反応活性種である。

以上の背景を踏まえ、金属間多重結合をもつ配位不飽和種を基盤とした新しい無機化学の展開を目指し、本研究計画を立案した。

2. 研究の目的

金属間多重結合をもつ金属錯体の研究は構造化学の観点からの研究が大半であり、その反応化学に関する研究は未開拓である。本研究では、配位子設計を通して、金属間多重結合をもつ、配位不飽和な金属錯体の合成研究を系統的にすすめる。さらに、その構造と反応性の相関関係を精査するとともに、金属間結合電子に由来する特異な反応性を探求する。特に、窒素分子、一酸化炭素、二酸化炭素などの安定小分子の活性化に焦点を当て研究を推進する。本研究を通して、金属間多重結合の反応化学の基盤形成を目指した。

3. 研究の方法

本研究では以下の4つの課題に取り組んだ。

- (1) 配位子の設計・合成
- (2) 金属間多重結合をもつ配位不飽和錯体の合成
- (3) 金属間多重結合の特性に着目した反応性の開拓
- (4) 金属間多重結合をもつ配位不飽和錯体の電子状態と反応性の相関関係の解明

この研究計画の達成するための主な手法は、(i) 配位子設計による反応活性な金属間多重結合の合成、(ii) 分光学的手法やX線構造解析による分子構造と化学結合の実験化学的解明、(iii) 理論化学による電子構造の解明、の3つである。

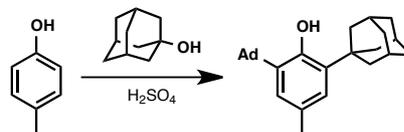
4. 研究成果

(1) 配位子の設計・合成

フェノキシド配位子をもつ錯体を中心に検討すめた。フェノキシド配位子と金属中心の $d\pi-p\pi$ 相互作用を通して、高反応性の金属間多重結合を作り出せると期待される。また、同様に π 供与可能なアミド配位子(R_2N)と比較すると、より配位不飽和な環境をつくりだせると考えられる。

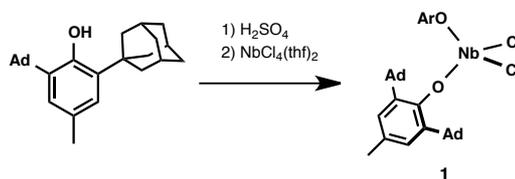
しかし、フェノキシド配位子は、オルト置換基が反応活性な金属間結合へ容易に酸化的不可することにより、安定なシクロメタル骨格を形成し、反応不活性な金属錯体を生成する。これまでの研究で、アダマンチル基をオルト位に導入したフェノキシド配位子 $[\text{ArO}]^-$ を用いることで、フェノキシド錯体のシクロメタル化反応を抑制できることを見出している。本研究では ArO 配位子を用い、反応活性な金属間結合をもつ錯体の合成に取り組んだ。

配位子の前駆体となる ArOH は *p*-置換フェノールと 1-アダマンタノールを硫酸の存在下で反応させることにより合成した。



(2) 金属間結合をもつ複核錯体の合成

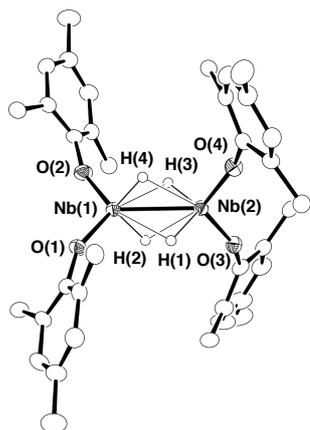
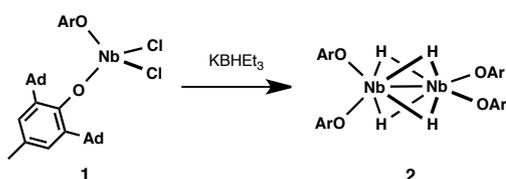
ニオブ(IV)塩化物 $\text{NbCl}_4(\text{thf})_2$ と配位子のリチウム化合物 LiOAr を 1:2 の比で THF 中、反応させることにより、出発原料となる錯体 $(\text{ArO})_2\text{NbCl}_2$ (**1**) をオリーブグリーン色粉末として収率 60% で得た。錯体 **1** は四面体構造をもつ、 d^1 Nb(IV) の単核錯体である。



錯体 **1** を構築単とし、金属間結合をもつ複核錯体の合成を目的に、クロリド配位子のヒドリド配位子による置換を検討した。ヒドリド配位子は金属間を架橋する配位子として作用し、複核錯体を与える傾向がある。また、ヒドリド配位子は水素分子として脱離することにより、配位不飽和な金属中心を作り出せるとともに、金属間結合の形成に必要な

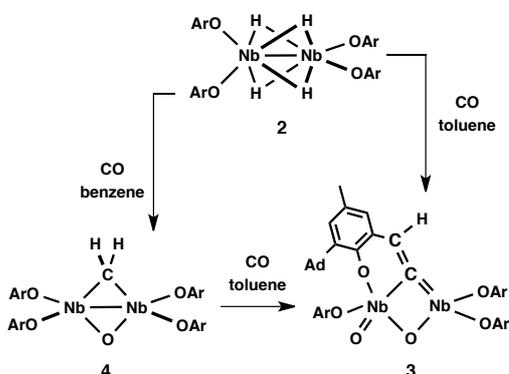
電子を供給することができる。すなわち、ヒドリド錯体は、金属間結合をもつ反応活性な配位不飽和種の前駆体として作用すると考えられる。

錯体 **1** の THF 溶液に 2 当量の KBHET_3 を加えることで、錯体 $[(\text{ArO})_2\text{Nb}(\mu\text{-H})_2]_2$ (**2**) が黄色粉末として収率 82% で得られた。錯体 **2** は 2 つのニオブ金属間を 4 つのヒドリド配位子が架橋した二核錯体である。ニオブの形式酸化数は Nb(IV) であるが、錯体 **2** は反磁性であり、ニオブ金属間に相互作用が存在していることを示している。一方、ニオブ金属間距離は 2.6674(5) Å であり、通常の Nb–Nb 単結合距離も伸長している。これは嵩高いフェノキシド配位子の立体障害のためであると考えられる。 ^1H NMR においてヒドリド配位子は等価であり、9.16 ppm に観測された。



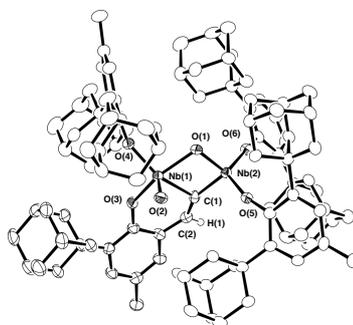
錯体 **2** の構造

(3) ニオブ錯体の反応



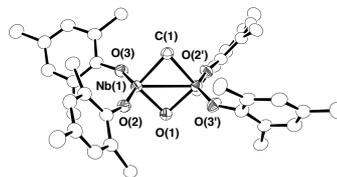
金属間結合をもつヒドリド架橋の二核錯体 **2** のトルエン溶液に 1atm の一酸化炭素を作用させることにより、 $[(\text{ArO})_2\text{Nb}][(\text{ArO})\text{Nb}(\text{O})(\mu\text{-OC}_6\text{H}_2\text{-Ad,Me-CH=C})(\mu\text{-O})]$ (**3**) が得られた。 ^1H NMR で反応を観測すると、錯体 **3** が定量的に生成するとともに、アダマ

ンタンと H_2 の生成が観測された。錯体 **3** では、ArO 配位子のアダマンチル基の 1 つがビニリデン基に置換されている。二核構造は保持されており、2 つのニオブ金属間をオキシ配位子とビニリデン基が架橋している。ひとつのニオブには末端オキシ配位子が結合しており、IR スペクトルにおいて Nb=O 伸縮に由来する吸収が 943 cm^{-1} に観測された。



錯体 **3** の構造

錯体 **2** と CO の反応をベンゼン中で行うと、1 時間後に沈殿の生成が確認された。この沈殿はオキシとメチリデン配位子が架橋した二核錯体 $[(\text{ArO})_2\text{Nb}]_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-O})$ (**4**) である。錯体 **4** に CO を作用させると錯体 **3** が生成する。このことは、錯体 **4** が錯体 **2** から **3** が生成する時の中間体であることを示している。



錯体 **4** の構造

錯体 **2** と ^{13}C CO の反応を ^{13}C NMR により観測すると、反応初期に錯体 **4** のメチリデン配位子が 159.5 ppm に観測された。反応が進行するとともに、メチリデン配位子のシグナルは消滅し、代わりにメチリデン基が 158 ppm と 282 ppm に現れるのが観測された。

以上、錯体 **2** は架橋ヒドリド配位子の一部が水素分子として脱離することにより、反応活性な金属間結合をもつ錯体の前駆体として作用することを明らかにした。CO の反応では、ニオブ金属間結合への CO の挿入による C–O 結合の切断、ヒドリド配位子による水素化反応が連続的に進行し、CO のビニリデン基への変換が達成された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes Supported by a *p*-Terphenoxide Ligand and Their Reactions with N_2 , CO_2 and CS_2 ; T. Kurogi, Y. Ishida and H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11755–11757、査読有
DOI: 10.1039/c3cc47284a

- ② Zirconium Hydride Complex Supported by a Tetradentate Carbon-Centered Tripodal Tris(aryloxide) Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity; Y. Nakanishi, Y. Ishida and H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3967–3973、査読有
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00233

[学会発表] (計 20 件)

- ① Hiroyuki Kawaguchi, “A Historical Perspective of the Activation and Functionalization of Dinitrogen”, International Mini-Symposium on Bioinorganic Chemistry on Nitrogenase Active Sites, Nagoya, October 11-12, 2013.
- ② 鈴木聖唯・石田豊・川口博之、アニオン性ニオブヒドリド錯体による窒素分子活性化における対カチオン効果、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学、2013 年 11 月 3 日
- ③ Takashi Kurogi, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi, “Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes with 1,4-Bis(aryloxide)benzene”, 第 60 回有機金属化学討論会、学習院大学、2013 年 9 月 12 日
- ④ 木下豪・畑中翼・石田豊・川口博之、1,1'-ジ(アミド)バナドセン配位子を用いた鉄錯体の合成と反応、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学、2013 年 11 月 3 日
- ⑤ 黒木堯・石田豊・川口博之、1,4-ビス(アリーロキシド)ベンゼン配位子をもつジルコニウム錯体の反応、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 28 日
- ⑥ 渡辺亘・石田豊・川口博之、三脚型[O₂N]配位子を有するバナジウム(II)錯体の合成と反応、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 28 日
- ⑦ 鈴木聖唯・石田豊・川口博之、side-on end-on 型窒素錯体：ヒドリド錯体による窒素結合切断における中間体の単離、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 28 日
- ⑧ Hiroyuki Kawaguchi, Synthesis and Reactions of Group 5 Hydride Complexes Supported by Phenoxide Ligands, The 41th International Conference Symposium on Coordination Chemistry, Suntec Singapore Convention & Exhibition Center, 2014 年 7 月 24 日
- ⑨ 黒木堯・石田豊・川口博之、アリーロキシド三座配位子を用いたチタンヒドリド錯体の反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学、2015 年 3 月 28 日
- ⑩ 石田豊・川口博之、[ONO]型三座配位子を持つバナジウムオキソ錯体の合成、構造及び反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学、2015 年 3 月 28 日
- ⑪ 石田豊・川口博之、窒素分子活性化により合成されるバナジウムニトリド錯体の反応性、第 61 回有機金属化学討論会、九州大学、2014 年 9 月 24 日
- ⑫ Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi, Activation and Functionalization of Dinitrogen by a Vanadium Complex, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Royton Hotel Sapporo, 2014 年 7 月 15 日
- ⑬ Takashi Kurogi, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi, Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes with p-Terphenoxide, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Royton Hotel Sapporo, 2014 年 7 月 15 日
- ⑭ Shosei Suzuki, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi, Counter Cation Effect on Dinitrogen Activation by Diniobium Tetrahydride Complexes, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Royton Hotel Sapporo, 2014 年 7 月 15 日
- ⑮ 中西勇介・石田豊・川口博之、三脚型アリーロキシド配位子を有するジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成と反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学、2015 年 3 月 28 日
- ⑯ 鈴木聖唯・石田豊・川口博之、[ONO]型三座配位子を持つニオブおよびタンタルヒドリド錯体の合成と反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学、2015 年 3 月 28 日
- ⑰ 黒木堯・石田豊・川口博之、ターフェノキシド配位子を用いたバナジウム及びニオブ錯体の合成、日本化学会第 95 春季年会、日本大学、2015 年 3 月 28 日
- ⑱ Hiroyuki Kawaguchi, “Activation of dinitrogen by a vanadium complex bearing a chelating bis(phenoxide)-anilide ligand”, Pacificchem 2015, Hawaii, 2015 年 12 月 15 日–20 日
- ⑲ 齋藤邦生、石田豊、川口博之、Ti₂N₂ 骨格を持つニトリド化合物の合成と反応、錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学、2015 年 9 月 23 日
- ⑳ 長谷 慧、石田豊、川口博之、[ONO]型配位子をもつバナジウム(II)錯体の合成と反応、錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学、2015 年 9 月 23 日

[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

6. 研究組織

(1) 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