

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 題目(和文)            | 4 族遷移金属とアルカリ金属を含む多核錯体の合成と小分子活性化   |
| Title(English)    |   |
| 著者(和文)            | 中西勇介  |
| Author(English)   | Yusuke Nakanishi  |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第10726号,<br>授与年月日:2018年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:川口 博之,石谷 治,後藤 敬,河野 正規,高尾 俊郎   |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第10726号,<br>Conferred date:2018/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Category(English) | Doctoral Thesis   |
| 種別(和文)            | 要約  |
| Type(English)     | Outline   |

平成 29 年度 学位論文

4 族遷移金属とアルカリ金属を含む  
多核錯体の合成と小分子活性化

東京工業大学大学院 理工学研究科

化学専攻 川口研究室

中西 勇介

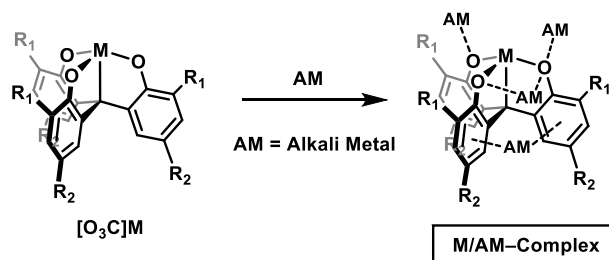
# 目次

|  |     |
|--|-----|
| 第 1 章 序論   |     |
| 1-1. 前周期遷移金属錯体の一般的性質   | 1   |
| 1-2. アリールオキシド配位子を有する前周期遷移金属錯体  | 2   |
| 1-3. 遷移金属の多核金属錯体   | 3   |
| 1-4. アルカリ金属を対イオンとするアニオン性金属錯体の化学  | 5   |
| 1-5. M/AM 多核金属錯体反応場上で分子活性化   | 10  |
| 1-6. 本研究の目的と指針   | 11  |
| 第 2 章 チタンおよびジルコニウムのカルバトラン型錯体の合成と構造   |     |
| 2-1. 緒言  | 15  |
| 2-2. $[\text{O}_3\text{C}]$ -配位子を有するチタンおよびジルコニウム錯体                         | 19  |
| 2-3. $[\text{O}_2\text{CP}]$ -ジルコニウム錯体の合成と構造                               | 24  |
| 2-4. $[\text{O}_2\text{CC}]$ -チタン錯体  | 30  |
| 2-5. $[\text{O}_2\text{CP}]$ -チタン錯体の合成と構造                                  | 43  |
| 第 3 章 ジルコニウム/ナトリウム-ヒドリド錯体の合成と反応性   |     |
| 3-1. 緒言  | 47  |
| 3-2. $[\text{O}_3\text{C}]$ -ジルコニウムヒドリド錯体の合成と反応                            | 49  |
| 第 4 章 ジルコニウム/カリウム-アレーン錯体の合成と構造・反応性   |     |
| 4-1. 緒言  | 65  |
| 4-2. $[\text{O}_3\text{C}]$ -ジルコニウムナフタレン錯体の合成と反応                           | 65  |
| 4-3. $[\text{O}_2\text{CP}]$ -ジルコニウムアレーン錯体の合成と構造                           | 78  |
| 第 5 章 チタン/カリウム-ナフタレン錯体の合成と構造・反応性   |     |
| 5-1. 緒言  | 85  |
| 5-2. $[\text{O}_3\text{C}]$ -チタンナフタレン錯体およびアントラセン錯体の合成と構造                   | 86  |
| 5-3. $[\text{O}_3\text{C}]$ -チタンナフタレン錯体およびアントラセン錯体の反応性                     | 106 |
| 5-4. $[\text{O}_2\text{CC}]$ -チタン錯体および $[\text{O}_2\text{CP}]$ -チタン錯体の還元反応 | 130 |
| 第 6 章 チタン/カリウム-窒素錯体の反応性  |     |
| 6-1. 緒言  | 133 |
| 6-2. $[\text{O}_3\text{C}]$ -チタン窒素錯体の反応性                                   | 135 |
| 第 7 章 総括   | 159 |
| 実験の部   | 167 |

## 第 1 章 序論

アルカリ金属は 1 価の陽イオンとして錯体内に存在し、アート錯体では配位子との相互作用を通じて接触型イオン対を形成することが多く見られる。このようなアート錯体は、遷移金属 (M) とアルカリ金属 (AM) から構成される多核錯体 (M/AM 多核錯体) とみなすことができる。大きな起分極力を有するアルカリ金属と電子豊富な遷移金属が分子内で近傍に共存する多核錯体は、これらの金属が協奏的に作用することで特異な反応性を示すと期待される。しかし、アルカリ金属イオンを対カチオンとするアート錯体は、アルカリ金属が分子間を架橋することで複雑な会合体や難溶性の高分子状化合物を形成する傾向がある。その結果、その単離や同定が困難な場合が多く、系統的な研究は限られている。

本研究では、トリス (アリーールオキシド) メチル配位子 ( $[\text{O}_3\text{C}]^+$ ) を有するアトラン型金属錯体  $[\text{O}_3\text{C}]\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  or  $\text{Zr}$ ) を構築単位とし、4 族遷移金属とアルカリ金属を含む M/AM 多核金属錯体の合成を検討した。構築単位として用いる  $[\text{O}_3\text{C}]\text{M}$  フラグメントは、アリーールオキシド基の酸素原子及びベンゼン環部位との相互作用を通じて複数個のアルカリ金属イオンを、遷移金属の近傍に取り込むことが可能である (Scheme 1)。



Scheme 1.  $[\text{O}_3\text{C}]\text{M}$  錯体を構築単位とした  
M/AM 多核金属錯体の合成

## 第 2 章 チタンおよびジルコニウムのカルバトラン型錯体の合成と構造

3 つのフェノールが 1 つの炭素原子で連結したトリスフェノール  $\text{H}_3[\text{O}_3]$  と前周期遷移金属との反応では、(i) 橋頭位の C-H 結合が金属側を向いた *syn*- $[\text{O}_3]$  型、(ii) 橋頭位の C-H 結合が中心金属とは反対側を向いた *anti*- $[\text{O}_3]$  型、(iii) 橋頭位の C-H 結合が活性化された  $[\text{O}_3\text{C}]$  型の三種類の異なる配位様式を有する錯体が生成する。*syn*- $[\text{O}_3]$  および *anti*- $[\text{O}_3]$  はともに -3 の電荷を持つ三座配位子であるのに対し、 $[\text{O}_3\text{C}]$  は -4 の電荷を持つ四座配位子として作用する。橋頭位の炭素原子が直接中心金属に配位した  $[\text{O}_3\text{C}]^+$  配位子は、他の 2 つの配位様式の場合に比べてさらにもう 1 つの金属-配位子間共有結合を形成するため、より剛直な分子骨格を有し、分解にも耐えうる錯体が生成すると期待される。第 2 章では、M/AM 多核金属錯体の構築単位となるカルバトラン型錯体  $[\text{O}_3\text{C}]\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  and  $\text{Zr}$ ) の合成とその構造について議論した。加えて、3 つのアリーールオキシド配位子の酸素ドナーのひとつをリンや炭素で置き換えた、非対称型カルバトラン型錯体の合成と構造についても合わ

せて記した。

### 第 3 章 ジルコニウム／ナトリウム-ヒドリド錯体の合成と反応性

ジルコニウムのカルバトラン型錯体  $[(O_3C)Zr]$  と  $NaHBEt_3$  の反応では、ジルコニウム／ナトリウム-ヒドリド錯体 **9** が黄色結晶として単離収率 44% で得られた。X 線構造解析より、錯体 **9** は 3 つのヒドリド配位子が 2 つのジルコニウム金属中心を架橋した二核骨格  $[(O_3C)Zr]_2(\mu-H)_3$  をもつことが明らかになった。さらに、3 つのナトリウム金属がヒドリド配位子およびアリアルオキシド基の酸素原子とそれぞれ相互作用することで、接触型イオン対を形成しており、錯体 **9** は  $[(O_3C)Zr]$  と  $NaH$  から構成される多核錯体と見なせる。得られた  $Zr/Na$  錯体 **9** と  $CO_2$  との反応では、 $Zr-H$  結合への  $CO_2$  の挿入が進行し、3 つのホルメート配位子がジルコニウム金属を架橋した錯体 **10** が得られた。一方、錯体 **9** と  $P_4$  との反応では、 $P_4$  の一つのリン原子が水素化されることで  $PH_3$  が生成するとともに、環状  $P_3$  配位子が 2 つの  $Zr$  金属間を架橋した逆サンドウィッチ型構造をもつ錯体 **11** が得られた。白リン  $P_4$  から  $P-H$  結合を直接形成した興味深い反応である。錯体 **11** の  $^{31}P$  NMR 測定では *cyclo*- $P_3$  配位子に由来するシグナルが  $\delta = -282$  ppm に鋭い一重線として観測された。*cyclo*- $P_3$  配位子の  $P-P$  結合長の平均は 2.226 Å であり、典型的な  $P-P$  単結合に相当する長さであった。

### 第 4 章 ジルコニウム／カリウム-アレーン錯体の合成と構造・反応性

ジルコニウムのカルバトラン型錯体  $[(O_3C)Zr]$  および  $[(O_2CP)Zr]$  について、アルカリ金属試薬としてカリウムナフタレニド  $KC_{10}H_8$  およびカリウムグラファイト  $KC_8$  を反応させることで、ジルコニウム/カリウム錯体を合成した。ナフタレン錯体 **13** はアジドと反応し、イミド錯体を与えた。このことから錯体 **13** は、ナフタレンがジルコニウム上から脱離することで、 $Zr(II)$  錯体としての反応性を示すことが明らかとなった。イミド錯体はさらに  $Me_3SiN_3$  と反応し、アミド錯体へと変換されることを見出した。

### 第 5 章 チタン／カリウム-ナフタレン錯体の合成と構造・反応性

チタンのカルバトラン型錯体  $[(O_3C)Ti]$  に対して、アルカリ金属試薬としてカリウムナフタレニド  $KC_{10}H_8$  を反応させることで、チタン/カリウム-ナフタレン錯体を合成し、その反

応性について調査した。ジルコニウム錯体 **13** の場合と同様に、錯体 **19** はメシチルアジドとの反応によってイミド錯体 **21** を与えた。また、錯体 **19** は室温で常圧の  $N_2$  と反応し、 $N_2$  配位子が 2 つのチタン金属を end-on 型で架橋した錯体 **22** を得た。錯体 **22** の  $N_2$  配位子の N-N 結合 (1.320(5) Å) は free の  $N_2$  の N-N 結合 (1.098 Å) と比較して大きく伸長している。さらに Raman スペクトルおよび DFT 計算の結果もあわせ、錯体 **22** における  $N_2$  分子は 4 電子還元されており、カリウム金属と  $N_2$  配位子の相互作用が重要であることを明らかにした。

## 第 6 章 チタン/カリウム-窒素錯体の反応性

窒素錯体 **22** は、Ti-N 結合が多重結合性を持ち、イミド錯体としての反応性が期待できる。第 6 章ではその反応性について記述した。ヨードメタンとの反応では 1,2-ジメチルヒドラジド錯体 **27** が生成した。反応時間を延ばすと、さらに窒素のメチル化が進行し、 $[Me_2NNMe_3]I$  および出発錯体 **1** が得られた。また、窒素錯体 **22** と二酸化炭素との反応では、 $N_2$  と  $CO_2$  の 1:3 のカップリング反応が進行し、錯体 **29** を与えた。さらにクロトリメチルシランを作用させることで、 $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $Me_3SiCl$  よりヒドラジン化合物  $N_2(SiMe_3)(CO_2SiMe_3)_3$  を合成するとともに、出発錯体 **1** を再生した。これらの結果は、 $N_2$  から直接的に N-C 結合を形成する手法として意義深いものである。

## 第 7 章 総括

本研究では、 $[O_3C]^+$  配位子を有するアトラン型金属錯体  $[(O_3C)M]$  ( $M = Ti$  or  $Zr$ ) を構築単位とし、4 族遷移金属とアルカリ金属を含む M/AM 多核金属錯体の合成を行い、不活性小分子の変換反応について検討した。本研究の一連の成果は、特異な化学特性を備えた新しい金属錯体反応場を設計する上で指針となるものであり、周辺化学に対して貢献もたらしものと考えられる。