

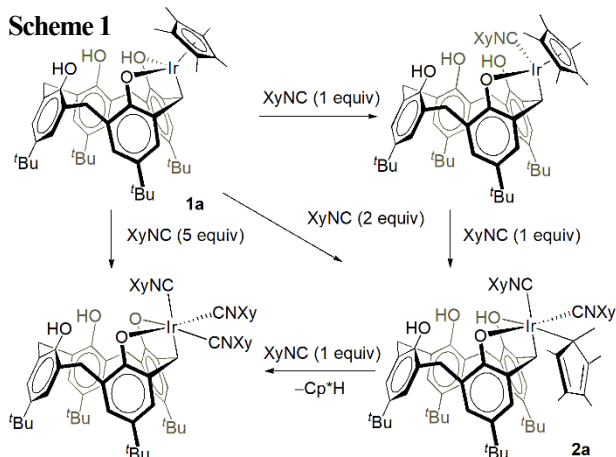
CH 活性化されたカリックスアレーンを三座配位子として含む Cp*Rh(III) 錯体の合成と反応性 Synthesis and Reactivities of a Cp*Rh(III) Complex Containing CH-Activated Calixarene as a Tridentate Ligand

応用化学専攻 手塚 良玄
TEZUKA Ryogen

1. 緒言

Cp は、遷移金属錯体において最も利用されている配位子の一つであり、触媒化学や材料科学の分野でも幅広く研究されている。Cp 配位子およびインデニル配位子は通常 η^5 で遷移金属に配位するが、環スリップにより配位様式を η^3 および η^1 に変化することが知られている。一方、Cp* は、その嵩高さおよび電子供与性のために環スリップを起こしにくく、温和な条件での Cp* の環スリップや解離を明確に観測した例は極めてまれである¹⁾。

これに対し当研究室では、カリックスアレーンの架橋メチレンを配位部位とした Cp* 錯体 **1a** と 2,6-C₆H₃Me₂-NC (XyNC) を反応させると、Cp* 配位子が環スリップして Cp*H を脱離することを見出した (Scheme 1)。



本研究では、 η^1 -Cp* 錯体の生成についての知見を得ることを目的として **1a** の反応性をさらに調査するとともに、Rh 類縁体 [Cp*Rh(calix[4]arene- κ^3 -O,C,O)] (**1b**) を合成してその反応性を検討した。

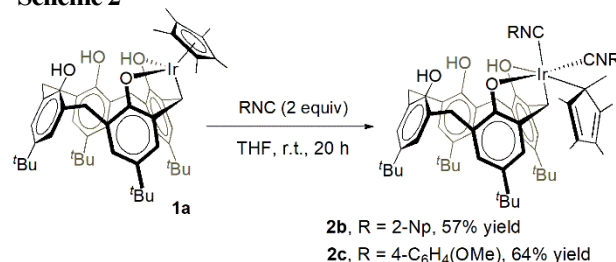
2. 実験方法

すべての操作はシュレンク管を用いて窒素雰囲気下で行った。有機金属化合物は NMR、IR、単結晶 X 線回折、及び元素分析により同定した。

3. 結果及び考察

1a と各種小分子との反応

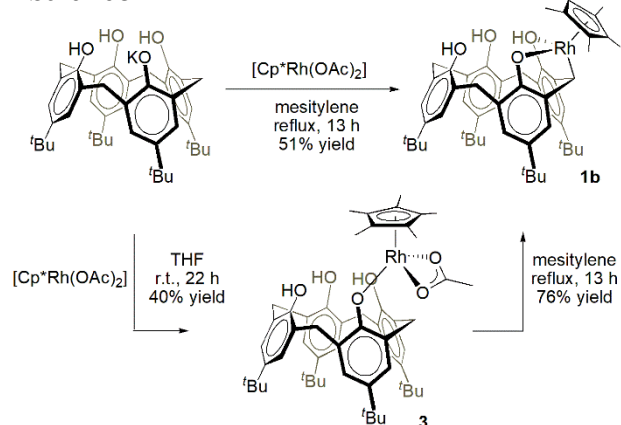
Scheme 2



まず、錯体 **1** と各種小分子との反応を検討した (Scheme 2)。1a と CO、PMe₃ を反応させても Cp* 配位子の環スリップは起こらなかったが、2-Np-NC、4-C₆H₄(OMe)-NC と反応させた場合は η^1 -Cp* 錯体の単離に成功した。

[Cp*Rh(calix[4]arene- κ^3 -O,C,O)] (**1b**) の合成

Scheme 3



次に **1a** の Rh 類縁体の合成を行った (Scheme 3)。メシチレン中 *p*-^tBu₄calix[4]arene のモノカリウム塩と 1 equiv の [Cp*⁺Rh(OAc)₂] を 13 h 還流したところ、反応液は赤色懸濁液から黒色懸濁液へと変化した。生成物をヘキサン抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン : ヘキサン = 3 : 1) で精製した。最初の橙色バンドを回収し、塩化メチレン/メタノールから再結晶することで **1b** (51% yield) を橙色粉末として得た。**1b** は ¹H NMR において、**1a** と同様 δ 5.11 (s, 1H, CH(Rh)) に Rh に配位したメチン由来のシグナル、δ 4.31–3.34 に 7H 分のメチレン由来のシグナルを示した。**1a** の合成条件 (THF 還流) と比較し、**1b** の生成にはより高温を要した。

一方、この反応を室温で行うと、反応液は赤色懸濁液から赤色溶液へと変化した。生成物をヘキサン抽出し、ヘキサン/ジエチルエーテルから再結晶を行うことによって橙色結晶 (40% yield) が得られた。単結晶 X 線構造解析より、この結晶はカリックスアレーンが 1 つの酸素原子のみでロジウムに配位し、アセタト配位子が 1 つ残った錯体 [Cp*⁺Rh(calix[4]arene-κ-O)(OAc)] (**3**) であると同定した。また、**3** をメシチレン中で 13 h 還流し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン : ヘキサン = 3 : 1) で精製したところ、**1b** (76% yield) が得られた。すなわち、**3** は **1b** に至る前段階の化合物であり、この結果は対応する中間体が観測されない Ir の系とは対照的であった。

以下に **1b** と **3** の ORTEP 図を示す (Figure 1)。**1b** の Rh–C1 結合長は 2.086(3) Å で、一般的な Rh(III)–C(sp³) 結合の範囲にあり、**3** における Rh⋯C1 間の距離 (ca. 4.0 Å) と比べて非常に短い。

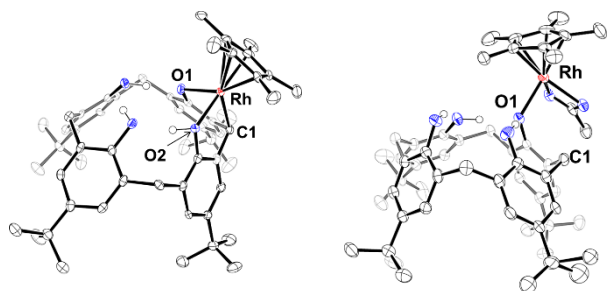
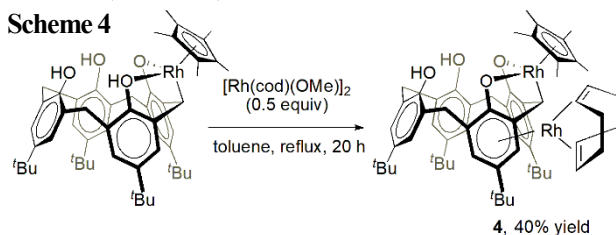


Figure 1. ORTEP drawings of **1b** (left) and **3** (right).

1b の反応性の調査

1a との反応を参考に **1b** とイソシアニド類、CO との反応をそれぞれ検討したが、**1a** で観測されたような配位子置換反応は進行せず、原料回収となった。そこで新たに [Rh(cod)(OMe)₂] との反応を検討したところ、カリックスアレーンが 2 つの異なる配位部位で Rh に配位した二核 Rh 錯体 **4** が生成した (Scheme 4)。



トルエン中、**1b** と 0.5 equiv の [Rh(cod)(OMe)₂] を 20 h 還流した。反応液を乾固し、塩化メチレン/メタノールから再結晶することにより、**4** を暗赤色結晶 (40% yield) として得た。単結晶 X 線構造解析により、**4** は [Rh(cod)]⁺ フラグメントが [Cp*⁺Rh] に配位したフェノキソ基に η⁶-結合した構造であることが分かった。このことは **4** が ¹H NMR で δ 4.28 (s, 1H, CH(Rh)) に大きく高磁場シフトしたメチンのシグナルを示すことからも裏付けられる。

4. 結論

カリックスアレーンのメチレン鎖を配位部位とする Cp*⁺Ir 錯体 **1a** と 2 equiv のアリアルイソシアニドとの反応では、η¹-Cp*⁺ 錯体が生成するのに対し、Rh 類縁体 **1b** では同様の環スリップは進行しないことを明らかにした。また、**1b** に [Rh(cod)(OMe)₂] を反応させた場合には、カリックスアレーンがベンジル炭素とアレーンユニットで Rh に配位した二核錯体が得られた。

引用文献

1) Rerek, M. E., Basolo, F. *Organometallics* **1983**, *2*, 372-376.

対外発表

錯体化学会第 67 回討論会 (2017), 他国内 2 件