

B-18

## シス(ヒドロキシ)(ニトロシル)カリックスアレーンレニウム錯体の合成と異性化

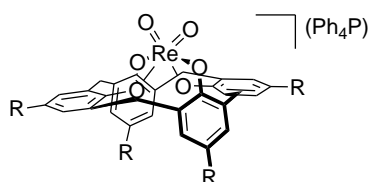
### Synthesis and Stereoisomerization of *cis*-(Hydroxo)(nitrosyl)(calix[4]arene) Complexes of Rhenium

応用化学専攻 白木 里沙

SHIRAKI Risa

#### 1. 緒言

カリックスアレーンは芳香環に囲まれたキャビティを持つユニークな分子であるが、カリックスアレーンを配位子とする遷移金属錯体において、その配位構造とキャビティ形状の動的制御に成功した例はほとんどなく、また後周期遷移金属の配位によるカリックスアレーンの構造制御自体も例が少なかった<sup>1)</sup>。一方、当研究室では比較的酸素親和性の高い高原子価レニウムに着目し、これまでに *cis*-ジオキソレニウム錯体 *cis*-(PPh<sub>4</sub>)[ReO<sub>2</sub>{*p*-R-calix[4]-(O)<sub>4</sub>}] (**1a**: R = <sup>t</sup>Bu, **1b**: R = H) を合成し、その反応性の検討から動的な特性を見出している (Figure 1)<sup>2)</sup>。



1a: R = <sup>t</sup>Bu, 1b: R = H

Figure 1. Dioxorhenium calixarene complexes

錯体 **1** とアリアルヒドラジン類との反応では、*cis*-(ヒドラジド)(ヒドロキシ)錯体の生成後、プロトン移動で *trans*-(ジアゼニド)(ヒドロキシ)錯体への異性化がおこるとともに、カリックスアレーンの配位構造がエリプティカルコーン形からコーン形へと変化することが見出されている。また、塩基を添加した場合に上記の異性化反応が促進されたことから、ヒドラジド配位子の窒素上の脱プロトン化により異性化が開始されることが示唆された<sup>3,4)</sup>。

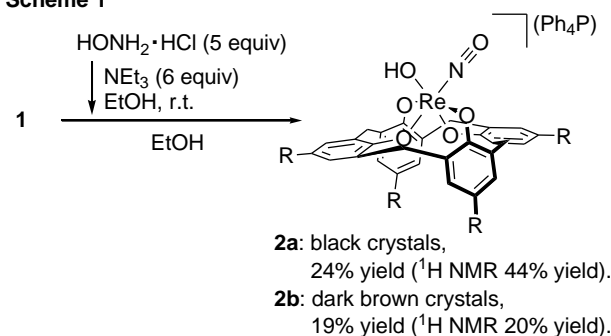
このようなカリックスアレーンの配位構造の変化は本錯体に特徴的な現象であることから、本研究では類似のプロトトロピーが期待されるヒド

ロキシルアミンと錯体 **1** の縮合反応に注目した。その結果、*cis*-(ヒドロキシ)(ニトロシル)錯体が生成すること、およびこの錯体が *trans* 体へ異性化することを見出した。

#### 2. 実験結果と考察

##### *cis*-(ヒドロキシ)(ニトロシル)錯体 (**2a**) の合成

Scheme 1



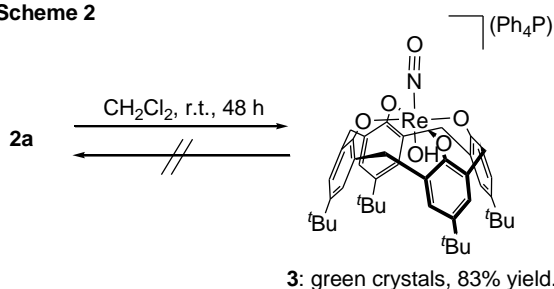
錯体 **1a** のエタノール溶液にトリエチルアミン (6 equiv) で処理したヒドロキシルアミン塩酸塩 (5 equiv) のエタノール溶液を加え、加熱攪拌したところ、茶色懸濁液が得られた。ろ過した後、ろ液を乾固し、水およびエーテルで洗浄することで茶色粉末を得た。これをアルミナカラムにより分離精製し、塩化メチレン-ヘキサンから再結晶することで、黒色結晶として *cis*-(Ph<sub>4</sub>P)[Re(OH)(NO){*p*-<sup>t</sup>Bu-calix[4]-(O)<sub>4</sub>}] (**2a**) を収率 24% (<sup>1</sup>H NMR 収率 44%) で得た (Scheme 1)。2a は <sup>1</sup>H NMR で C<sub>s</sub> 対称の *cis* 形錯体に特徴的な 4 種の CH<sub>2</sub> シグナルを示し、IR では 1704 cm<sup>-1</sup> に *lin*-NO に帰属できる吸収を示す。2a の分子構造は最終的に X 線構造解析により決定した。元素分析値も 2a と一致した。

同様に、錯体 **1b** とヒドロキシルアミンとの反

応でも *cis*-(Ph<sub>4</sub>P)[Re(OH)(NO){calix[4]-(O)<sub>4</sub>}] (**2b**) を収率 19% (<sup>1</sup>H NMR 収率 20%) で得た。

### 2a の異性化

Scheme 2



錯体 **2a** を乾燥塩化メチレン中、48 h 攪拌したところ、茶色溶液から緑色溶液へと変化した。溶媒を留去し、エタノールで洗浄して得られた緑色粉末をアセトン-ヘキサンから再結晶することで、緑色結晶として *trans*-(ヒドロキシ)(ニトロシル)錯体 *trans*-(Ph<sub>4</sub>P)[Re(OH)(NO){*p*-<sup>t</sup>Bu-calix[4]-(O)<sub>4</sub>}] (**3**) を収率 83% で得た (Scheme 2)。

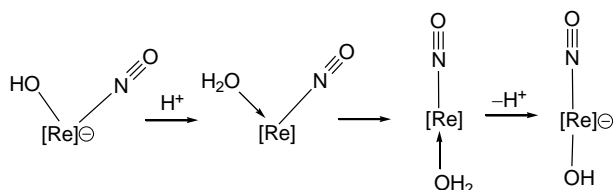
**3** は <sup>1</sup>H NMR で C<sub>4v</sub> 対称の *trans* 形錯体の特徴的な 2 種の CH<sub>2</sub> シグナルと 1 種の <sup>t</sup>Bu シグナルを示し、IR では 1710 cm<sup>-1</sup> に *lin*-NO に帰属できる吸収を示す。**3** の分子構造は X 線構造解析により決定し、カリックスアレーンの配位構造がエリプティカルコーン形からコーン形へと変換していることを確認した。元素分析値も **3** と一致した。興味深いことにこの異性化はハロゲン化アルキル中では比較的速く (48 h 後、85-99%)、またメタノール中 (48 h 後、88%) でも進行が認められたが、THF、アセトン、ベンゼン中では進行しない。乾燥重クロロホルム中、40 °C での **2a** の異性化を <sup>1</sup>H NMR で追跡すると、反応速度は擬一次反応として解析でき、 $k = 1.11 \times 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$  であった。一方、**2b** は同条件下での異性化は極めて遅く、48 h 後でもほとんど異性化が観測されなかった。

### 酸・塩基による異性化反応速度への影響

錯体 **2a** に酢酸またはトリエチルアミン (1 equiv) を添加した場合には、異性化は顕著に遅くなり (6 h 後、酢酸 49%、トリエチルアミン 36%)、水で飽和した塩化メチレンを溶媒に用いた場合には、異性化は全く進行しなかった。塩基存在下ではヒドロキシ配位子へのプロトンの付加が、水存在下ではアクア配位子の脱離が阻害されると考え

られることから、Scheme 3 の機構が想定される。酸による阻害の原因は明らかでないが、アセトアニオンの配位がアクア配位子の移動を妨げている可能性がある。

Scheme 3. Proposed reaction mechanism of *cis*-to-*trans* isomerization of **2a**.



### DFT 計算

**1a** およびその *trans* 体 **1a'** と **2a** および **3** の各幾何異性体の組について DFT 計算を行ったところ、*cis* 体 **1a** は *trans* 体 **1a'** よりも 15.71 kcal/mol 安定であるのに対し、*trans* 体 **3** は *cis* 体 **2a** より 9.22 kcal/mol 安定であった。定性的には *trans* 影響の大きいオキシ配位子は相互に *cis* となった方が有利であるが、ヒドロキシルアミンとの縮合とプロトトロピーにより(ニトロシル)(ヒドロキシ)錯体に変換されると *trans* 影響の小さなヒドロキシ配位子が移動してコーン形になった方が安定化されると考察される。

### 3. 結論

ジオキソレニウムカリックスアレーン錯体とヒドロキシルアミンとの反応から *cis*-(ヒドロキシ)(ニトロシル)錯体の合成に成功し、さらに *cis* 体から *trans* 体へ異性化することを見出した。また、酸・塩基による異性化速度への影響や DFT 計算から反応機構に関する知見を得た。

### 4. 参考文献

- 1) a) Parkin, G. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16358. b) Vigalok, A. *et al. Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5266. 2) Ishii, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3658. 3) 近藤綾乃 中央大学大学院修士論文 (2004). 4) 白石梢 中央大学大学院修士論文 (2009).

### 5. 発表状況

- 1) 第 61 回錯体化学討論会 1Ab-04 (2011). 2) 6th ISOMC P-16 (2011). 3) 25th ICOMC PB.157 (2012).