

キレート型ビス(フェノキシド)配位子を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成

(東京工業大学理¹) ○小島 拓・大口 真慧・石田 豊・川口 博之
 Synthesis of Zirconium and Hafnium Complexes with Chelating Bis(phenoxide) Ligands
 (Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology) ○Taku Kojima, Masato Ohguchi,
 Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Phenoxide derived multidentate ligands are useful frameworks for stabilizing a variety of reactive transition metal species. We have found that the methine-linked triphenoxide ligand is capable of supporting early transition metals. Here we present the synthesis of zirconium and hafnium complexes bearing the 2,2'-(phenylmethylene)bisphenoxide ligand [OO]²⁻. Treatment of Zr(CH₂Ph)₄ with H₂[OO]₂ in a 1:1 molar ratio in THF gave [(OO)Zr(CH₂Ph)₂(THF)] (**1**). The similar reaction of Hf(CH₂SiMe₃)₄ afforded [(OO)Hf(CH₂SiMe₃)₂(THF)] (**2**). The X-ray structures of these complexes reveal a five-coordinate metal center in a trigonal bipyramidal geometry with the axial positions occupied by a THF molecule and one phenoxide oxygen of the bidentate [OO] ligand. Within the O–M–O chelate ring, the methine group and the metal center are brought into relatively close proximity, which could facilitate C–H activation. When the toluene solution of the Zr complex **1** was heated at 80 °C, C–H activation took place to generate [(OCO)Zr(CH₂Ph)(THF)] (**3**).

Keywords : Phenoxide Ligand; Zirconium; Hafnium

多座フェノキシド配位子は反応活性な金属錯体の補助配位子として広く用いられている。我々は、メチン炭素が架橋した三脚型フェノキシド配位子をもつ前周期遷移金属が特異な反応性を示すことを明らかにしている。今回、フェニルメチレンが架橋したビス(フェノキシド)配位子[OO]²⁻を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成を報告する。

ジルコニウム錯体 Zr(CH₂Ph)₄ と H₂[OO] を 1:1 の割合で THF 中反応させると [(OO)Zr(CH₂Ph)₂(THF)] (**1**) が生成した。同様に、Hf(CH₂SiMe₃)₄ を用いることにより、類似のハフニウム錯体 [(OO)Hf(CH₂SiMe₃)₂(THF)] (**2**) が得られた。X 線構造解析の結果、中心金属は三方両錐構造をとることが明らかになった。[OO]配位子はキレート配位子として金属に結合しており、O–M–O キレート環構造のフェニルメチレン架橋部位の水素原子は金属近傍に存在している。ジルコニウム錯体 **1** では、この架橋部位で C–H 結合活性化が容易に進行する。例えば、トルエン溶液を 80 °C で加熱すると [(OCO)Zr(CH₂Ph)(THF)] (**3**) が得られた。発表では、これら錯体とイソシアニドとの反応も併せて報告する。

