

フェノキシド配位子を持つ4族金属アレーン錯体の合成

(東工大理) ○保坂 圭祐・石田 豊・川口 博之

Synthesis of group 4 metal arene complexes supported by phenoxide ligands. (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Keisuke Hosaka, Yutaka Isida, Hiroyuki Kawaguchi

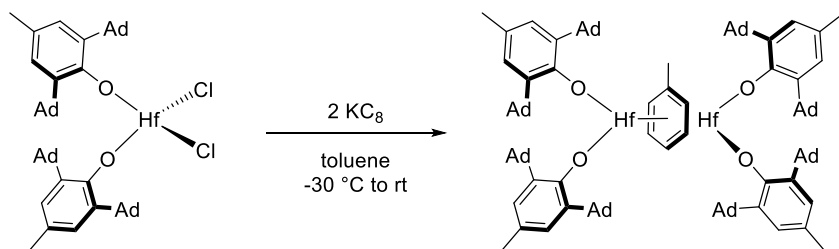
Coordinationally unsaturated metal complexes in low oxidation states are expected to offer the opportunity to study novel transformations. However, this type of complexes is difficult to isolate due to their inherently high reactivity. Arenes bind to low valent metal centers to form stable π complexes, while arene ligands readily dissociate to provide coordinationally unsaturated species. We have been studying the chemistry of arene complexes as precursors for coordinationally unsaturated, low-valent species. Here we present the synthesis of arene complexes of group 4 metals.

The zirconium chloride complex with the phenoxide ligands having the adamantyl groups in the ortho positions was treated with KC_8 in toluene to give the product as brown crystals. The X-ray diffraction study revealed that a toluene unit bridges two Zr metals to give an inverted sandwich structure. Our attempts to prepare titanium and hafnium arene complexes are also described.

Keywords : *Titanium; Zirconium; Hafnium; Arene Complexes*

配位不飽和な低原子価錯体は特異な反応性を示すが、反応性が高いため単離することが困難である。アレーン配位子は低原子価の金属に結合し、安定な錯体を形成する。一方、金属中心から脱離することで配位不飽和錯体を与えることができる。我々はアレーン錯体を、配位不飽和な低原子価種の前駆体として着目し、研究を進めている¹⁾。今回、フェノキシド配位子を有する4族アレーン錯体の合成について検討した。その結果について報告する。

オルト位にアダマンチル基をもつ嵩高いフェノキシド配位子を有するジルコニウムのクロロ錯体をトルエン中、 KC_8 と反応させることで暗褐色の結晶を得た。X線構造解析より、トルエンが2つのジルコニウム金属を架橋した逆サンドイッチ構造を持つ二核錯体であることを明らかにした。また、同様の反応をチタンおよびハフニウムについても行なったので併せて報告する。



1) a) T. Watabane, Y. Ishida, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 484. b) T. Kurogi, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11755.