

置換ビフェノレート配位子を有する Zr 錯体の合成と構造

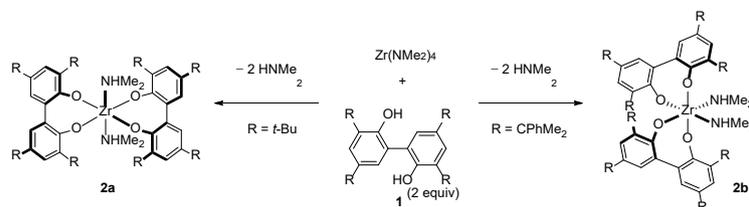
(東工大物質理工院) ○大石 理貴

Synthesis and Structure of Zr Complexes Supported by Biphenolate Ligands (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Masataka Oishi

2,2'-Biphenolates and binaphtholates are a class of hard chelating ligands that stabilize Lewis acidic early transition metal centers. The six-coordinate geometry containing two such supporting ligands has several stereoisomers because of the presence of axial chirality. A number of hexa-coordinated titanium bis(3,3'-diphenylbiphenolate)s have characterized structurally, whose stereochemistry in solid is dependent on nitrogen-ligands.¹ To explore the possibility in supporting ligand-dependence in the stereospecific formation of hexa-coordinated group 4 metal complexes, reaction of $Zr(NMe_2)_4$ and substituted 2,2'-biphenol preligands were examined. Metallation of *t*-butylated preligand **1a** resulted in the formation of *trans*-bis(amine) complex **2a** with homo-biaryl chirality whereas cumyl derivative **1b** gave rise to *cis*-isomer **2b** with homo-axial chirality. Further study exploiting non-epimerizable biphenol **1** demonstrated that hexa-coordinated zirconium complexes prefer homo-axial chirality and the *cis/trans*-stereochemistry is highly dependent upon the size of 3,3'-substituents of preligand **1**.
 Keywords : Six-coordinate Geometry; Stereoisomer; Ligand-substituent Effect

ハードなキレート型配位子である 2,2'-ビフェノレートやビナフトレートはルイス酸性を示す前周期遷移金属を安定化し、これらの配位子を 2 つ持つ六配位構造には、支持配位子の軸不斉の組み合わせのため、幾つかの立体異性体が存在する。3,3'-ジフェニルビフェノレートを支持配位子とするチタン錯体の結晶構造が多く報告され、立体化学は窒素配位子の種類に依存する。¹ また、溶液中では平衡が解離に偏り、四配位構造を与える。本研究では、六配位構造における立体化学の支持配位子依存性を探索する目的で、 $Zr(NMe_2)_4$ と 3,3'位に異なる置換基を有するビフェノールとの反応を検討し、生成する六配位構造の立体化学の傾向を調査した。

$Zr(NMe_2)_4$ と *t*-ブチル置換ビフェノール **1a** (1:2) との反応は、軸不斉がホモキラルな *trans*-ビス(アミン)錯体 **2a** を特異的に与えた。一方、クミル基を持つ **1b** から生成する錯体 **2b** は *cis* 体であった。軸不斉の固定されたビフェノール **1** との反応も検討した結果、六配位 Zr 錯体の構造は軸不斉がホモキラルで、*cis/trans* 立体化学はビフェノレート支持配位子 3,3'位の置換基の大きさに強く依存することがわかった。



- 1) (a) Diebold, C.; Mobian, P.; Huguenard, C.; Allouche, L.; Henry, M. *Dalton Trans.* **2009**, 10178. (b) Weekes, D. M.; Baradel, N.; Kyritsakas, N.; Mobian, P.; Henry, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5701. (c) Khalil, G.; Barloy, L.; Kyritsakas, N.; Mobian, P.; Henry, M. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 11113.