

ビス(フェノキシド)基を有する二核化配位子を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成

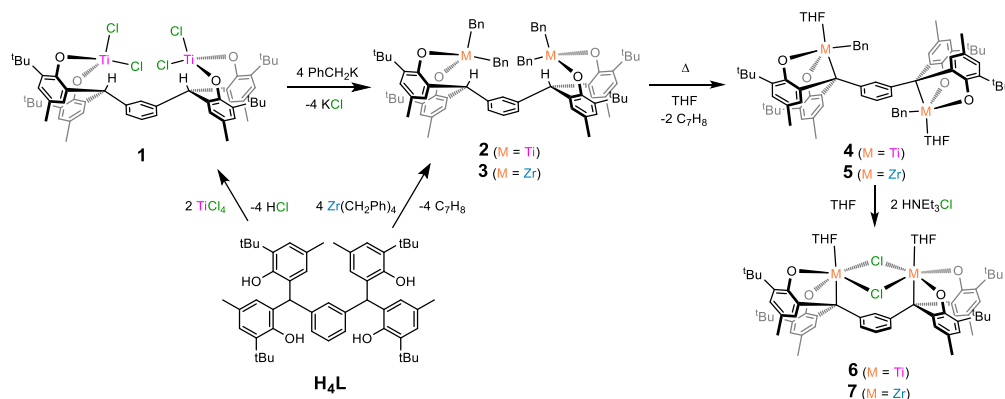
(東工大院理)○洪本 健太、石田 豊、川口 博之

Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes with Dinucleating Ligands Containing Bis(phenoxide) Groups (School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Kenta Hiromoto, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

The development of well-defined bimetallic complexes is attractive because multiple metals acting cooperatively can activate substrates and perform reactions that fail to occur in mononuclear systems. Here we describe the synthesis of titanium and zirconium complexes with tetraphenoxide ligands (H_4L), where two bis(phenoxide) units are linked by a benzene spacer.¹ The reaction of H_4L with $TiCl_4$ gave a dititanium complex **1**, where each bis(phenoxide) group is bound κ^2 to a titanium metal. Treatment of **1** with $PhCH_2K$ afforded **2**. The Zr analogue **3** was prepared by the reaction with $Zr(CH_2Ph)_4$. Heating the solutions of the benzyl complexes resulted in intramolecular C–H activation, yielding the corresponding complexes **4** and **5**. Subsequent addition of NEt_3HCl gave the chloride-bridged complexes **6** and **7**. The reactivity of these complexes are also reported.

Keywords : Dinucleating Ligand, Titanium, Zirconium

二核錯体では二つの金属中心の共同効果により、単核錯体では実現できない反応が達成できると期待される。今回、ビス(フェノキシド)部位をベンゼン環で連結した二核化配位子(H_4L)を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成を行った。¹ この H_4L と $TiCl_4$ の反応から、ビス(フェノキシド)部位が1つの金属にキレート配位した二核錯体 **1** を得た。この二核錯体に $PhCH_2K$ を加えることで、ベンジル錯体 **2** を合成した。類似のジルコニウム錯体 **3** は H_4L と $Zr(CH_2Ph)_4$ の反応から得た。これらベンジル錯体を加熱すると分子内で C–H 結合活性化が進行し、対応する錯体 **4** と **5** が生成した。続いて NEt_3HCl を作用させると、クロリド架橋の錯体 **6** および **7** が得られた。本発表では、新しく合成した錯体の反応について併せて報告する。



1) L. Tang, E. P. Wasserman, D. R. Neithamer, R. D. Krystosek, Y. Cheng, P. C. Price, Y. He, T. J. Emge. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7306–7315.