

カリックス[4]アレーン配位子を用いたバナジウムおよびチタン錯体の合成と反応

(東工大院理) ○三上 純一・石田 豊・川口 博之

Synthesis and Reactions of Vanadium and Titanium Complexes Supported by Calix[4]arene
(Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Junichi Mikami, Yutaka Ishida,
Hiroyuki Kawaguchi

Complexes containing both a transition metal ion and an alkali metal ion provide a bifunctional system, where two different types of metals can cooperatively bind and activate substrates. Here we present the synthesis of vanadium calix[4]arene complexes containing alkali ions. The reaction of $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ with the potassium salt of calix[4]arene yielded the V/K complex **1**, which contains the solvated potassium ion within the cavity of the calixarene framework in the tight ion pair form. The V(III) complex **1** serves as a two-electron reductant. Addition of mesityl azide to a solution of **1** resulted in formation of the imide complex **2** along with release of N_2 . Treatment of **1** with styrene oxide afforded the oxo complex **3** and styrene. During these reactions, the metal center is oxidized from V(III) to V(V). We also report the synthesis and reaction of Ti/Na complexes.

Keywords : Calixarene; Vanadium; Titanium

遷移金属とアルカリ金属イオンを併せ持つ錯体では、性質の異なる2つの金属が共同的に基質を捕捉、活性化することができる二官能性反応場となる。本発表では、アルカリ金属としてカリウム、遷移金属としてバナジウムを含むカリックス[4]アレーン錯体について報告する。カリックスアレーンのカリウム塩と $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ の反応から、V/K 錯体 **1** を得た。錯体 **1** は溶媒和されたカリウムイオンをカリックスアレーンの空孔内に取り込み、接触型イオン対を形成している。錯体 **1** は2電子還元剤として作用する。メシチルアジドと錯体 **1** の反応では、 N_2 の発生を伴いながらイミド錯体 **2** が生成した。また、スチレンオキシドとの反応は、オキソ錯体 **3** とスチレンを与えた。これらの反応過程で、中心金属は V(III) から V(V) に酸化される。本発表では、Ti/Na 錯体の合成と反応についても併せて報告する。

