

# 新規 N3O 型配位子を有するバナジウム(III)錯体の合成と構造

[研究代表者] 梶田裕二 (工学部応用化学科)  
[共同研究者] 小澤智宏 (名古屋工業大学)

## 研究成果の概要

今回我々は、トリアミドアミン配位子の3つのアミド窒素の1つをフェノレート酸素に変更した新規 N3O 型配位子を合成した。合成した配位子は分光学的手法により同定された。また、合成した配位子を用いてバナジウム(III)錯体の合成を行った。得られたバナジウム錯体を再結晶することによって、X線結晶構造解析に適した結晶を作成することにも成功し、得られた錯体の結晶構造を決定した。その結果、得られた錯体は、バナジウム(III)イオンを一つ含む単核錯体であり、その構造は、わずかに歪んだ三方両錐構造であった。また、フェノレート酸素は平面位に配位しており、一方の軸位には置換活性な THF 分子が配位していた。この錯体は、中心金属周りの立体障害とフェノレート酸素による電子的影響により、空气中で非常に不安定であり、結晶状態でも数分で分解することがわかった。従って、酸素などの小分子に対して非常に高活性な金属錯体の合成に成功した。

## 研究分野：錯体化学

キーワード：フェノレート配位子・バナジウム錯体・窒素活性化・結晶構造

### 1. 研究開始当初の背景

不活性な窒素分子を活性化して他の分子へ変換する手法は古くから研究が行われているが、特に Schrock らのグループが低分子金属錯体を用いた触媒的窒素固定に成功して以来、特に盛んになっている[1]。また、これまでに報告されている、一部の窒素を活性化できる金属錯体では、外部配位子としてフェノレートが配位すると窒素の活性化の度合いが高くなることが報告されている[2,3]。

我々はこれまでに3つのアミド窒素原子と1つのアミン窒素原子を含むトリアミドアミン誘導体を配位子としてバナジウム(III)を中心金属とした金属錯体を複数合成し、この錯体が窒素分子を活性化し、アンモニアを触媒的に合成できることを報告している (図1) [4,5]。

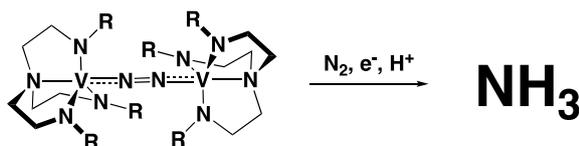


図1

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では外部配位子ではなく、中心となる配

位子にフェノール性酸素を導入した、配位子を新たに設計、合成し (図2)、さらに、それを用いて合成された新規バナジウム(III)錯体を用いて、フェノレートイオンが窒素の活性化にどのような影響を及ぼすのか検討することを研究目的とした。

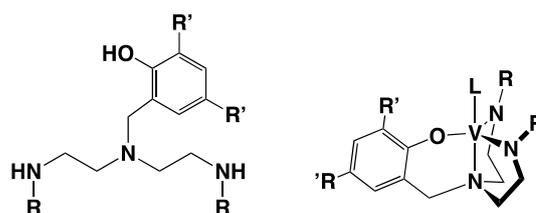


図2. 目的とする配位子 (左) と錯体 (右)

### 3. 研究の方法

(1) ジアミド N 原子上に嵩高い置換基を有する N3O 型配位子の合成

嵩高い置換基として 2,4-ジメチルペンチル基を導入するため、ジエチレントリアミンに2当量のジメチルペンタノンを脱水縮合させ、得られたイミン部位を還元したすることによってジエチレントリアミンの末端 N 原子上に 2,4-ジメチルペンチル基を導入した化合物を合成した。次に

2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノールをパラホルムアルデヒドと臭化水素酸を酢酸中で反応させることによってブロモメチル化されたフェノール誘導体を合成した。最後にこのブロモメチル化されたフェノール誘導体と嵩高い置換基を導入したジエチレンとリアミンとを反応させることで、目的とする配位子を得た(図1)。得られた化合物は全て<sup>1</sup>H-および<sup>13</sup>C-NMR スペクトル、IR スペクトルによって同定した。

#### (2) バナジウム(III)錯体の合成

(1)で得られた配位子をジエチルエーテルに溶かし、嫌気条件下、*n*-BuLiを用いてリチオ化した後、メタルソースとなる VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> と反応させることによって濃緑色の反応混合物を得た。不溶物を除き、-35 °C で数日放置することによって、濃緑色の結晶を得ることができた。得られた結晶は単結晶 X 線結晶構造解析に適したものであったため、結晶構造を決定した。

### 4. 研究成果

得られたバナジウム錯体の結晶構造を決定した。その結果を図3に示した。この錯体は、これまで当研究室にて合成されたトリアミドアミンを配位子とする錯体とは異なり、単核バナジウム(III)錯体であった。これは、配位子に導入した2,4-ジメチルペンチル基と *tert*-ブチル基の嵩高さによるものと考えられる。バナジウム(III)イオン周りの構造は、軸位にアミン N 原子とメタルソース由来のテトラヒドロフラン (THF) の O 原子が配位し、平面位には2つのアミド窒素原子と1つのフェノラート O 原子が配位した、五配位三方両錐構造であった。THF が配位できたのは、2,4-ジメチルペンチル基のイソプロピル基とフェノラート配位子の置換基である *tert*-ブチル基が互いに中心金属の軸上から遠い位置に配置されたためと考えられる。

結合長を比較すると、3つの平面位の結合長は 1.924 - 1.958 Å の範囲であったのに対し、2つの軸位の結合長は 2.116 - 2.163 Å であり、比較的伸長していた。結合角から算出されるτ値は 0.89 であり、やや歪んだ三方両錐構造であることがわかった。

軸位に配位した THF 分子は置換活性な分子であり、他の小分子と比較的に置き換えることができる。実際、トリアミドアミン配位子を用いた V(III)錯体では、その結晶を数時間空気下で放置しても変化は無いが、今回合成し

た錯体の結晶は、空气中に数分放置すると、濃緑色だった結晶は薄いオレンジ色へと変化し、結晶自体は崩れてしまった。これは、この錯体が酸素分子と反応することによって、中心金属の V(III)イオンが V(V)イオンへと酸化され、構造が変化したことによるものと考えられる。この高い反応性は、本錯体が、二核構造によって中心金属周りをしっかり覆っているトリアミドアミン錯体とは異なり、中心金属周りの立体障害が二核構造と比べて小さいこと、THF 分子は軸位に弱く結合しているため、酸素分子などの他の分子と置換され易いこと、さらに、導入したフェノラートによる中心金属への電子的な効果が原因であると考えられる。他の分光学的特徴についても現在収集中である。

結果として、今回我々は、フェノラートを配位子に導入した新規 N3O 型配位子の合成に成功し、それを用いたバナジウム(III)錯体の合成にも成功した。合成した錯体については、単結晶 X 線結晶構造解析によってその構造を明らかにできた。また、フェノラートを導入することによって、これまで合成されてきたバナジウム(III)錯体よりも反応性が高いと予想される事象を認めることができた。

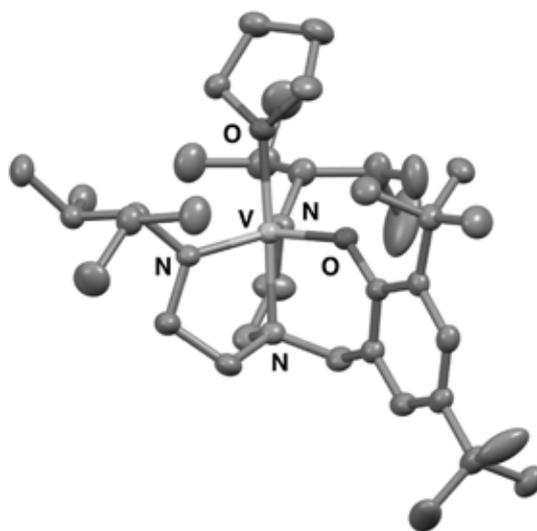


図3. 合成したバナジウム錯体の結晶構造

### 5. 参考文献

- [1] D. V. Yandulov, R. R. Schrock *Science* 2003, 301, 76-78.
- [2] B. L. Tran, B. Pinter, A. J. Nichlos, F. T. Konopka, R. Thompson, C.-H. Chen, J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsler, M.-H. Baik, K. Meyer, D. J. Mindiola *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 13035-13045.
- [3] Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K.

Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064-9068.

- [4] Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, T. Nagai, A. Katayama, T. Ohta, T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884-11894.
- [5] Y. Kokubo, Y. Wasada-Tsutsui, S. Yomura, S. Yanagisawa, M. Kubo, S. Kugimiya, Y. Kajita, T. Ozawa, H. Masuda *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1456-1464.