

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05446

研究課題名(和文) ガラシクロペンタジエン誘導体の合成、構造、反応性、光特性評価

研究課題名(英文) Synthesis, Structures, Reactivity, and Photonic Property of the Gallacyclopentadienes

研究代表者

村岡 貴子 (Muraoka, Takako)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：40400775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ガリウムを含む5員環ジエン化合物ガラシクロペンタジエン $\text{RGaC}_4\text{R}'_4$  (1)の合成法を開拓し、その構造を明らかにした。さらに1の反応性を検討した。

ガリウム上にハロゲノ基および遷移金属フラグメントが置換した1を得た。1と立体的に嵩高いルイス塩基との反応で、1のルイス塩基付加物が生成した。一方、立体的に小さいルイス塩基との反応では、1のルイス塩基付加物とともに、ガラシクロペンタジエンが二量化して生成したと考えられる、5,10-ジガラシクロデカテトラエン誘導体が生成した。類似の環拡大反応は、ガラシクロペンタジエンと配位不飽和遷移金属錯体との反応でも進行した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we investigated synthesis, structures and reactivity of the Ga-containing 5-membered cyclic diene, gallacyclopentadienes 1. Halogeno- and transition metal-substituted gallacyclopentadienes were synthesized by the reaction of  $\text{RGaCl}_2$  with zirconacyclopentadienes. The reactions of 1 with sterically less hindered Lewis base afforded the mixtures of the Lewis base adducts of 1 and 5,10-digallacyclodecatetraene derivatives, the latter of which would be formed via dimerization of 1 and rearrangement. Similar ring-expansion also occurred in the reaction of 1 with a precursor of the 12-electron transition metal complex.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ガラシクロペンタジエン ルイス塩基 環拡大反応

### 1. 研究開始当初の背景

有機環状化合物の芳香族性および反芳香族性に関する研究は、1800年初頭に Faraday によってベンゼンが発見されて以来、化学者の興味を中心にあり続けているが、炭素環状化合物と一部のヘテロ原子(N、O、S など)を含む化合物に焦点が充てられ、これら以外の元素を含む等電子構造体の化学は進展していない。

4π電子構造を持つボラシクロペンタジエン類の合成、構造および反応性に関する研究が活発に行われているが、高周期元素であるアルミニウム、ガリウムおよびインジウムを含む類縁体は数例しかなく、構造、電子状態および反応性などはほとんど知られていない。

### 2. 研究の目的

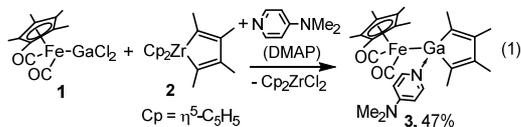
同族の類縁体は、第一周期の元素を含む化合物とそれ以降の高周期元素を含む化合物で性質が大きく異なることが多い。そこで本研究では、

- 1) ガラシクロペンタジエン誘導体を合成し、構造および還元反応を検討する、
- 2) ガラシクロペンタジエンの電子状態を吸収・発光スペクトルから考察して同族の B および Al 類縁体などと比較し、反芳香族性および芳香族性について知見を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### 1) ガラシクロペンタジエン誘導体の合成法の確立

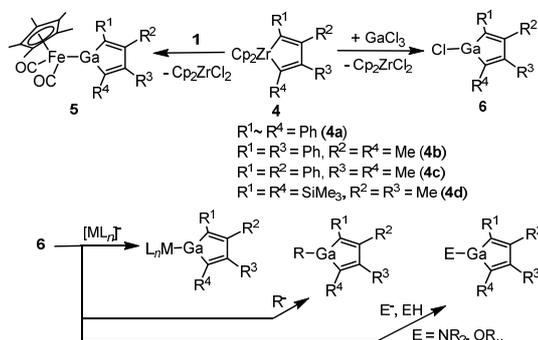
申請者は、ジクロロガリル鉄錯体 **1** とジルコナシクロペンタジエン **2** との反応により、トランスメタル化反応が進行して、ガラシクロペンタジエニル鉄錯体 **3** が得られることを見出した(式 1)。



そこで錯体 **1** と様々な置換基を有するジルコナシクロペンタジエン **4** との反応を行い、ガラシクロペンタジエニル鉄錯体 **5** の合成を試みる。また、Ga 上にクロロ基が置換したガラシクロペンタジエン **6** を **2** や **4** と GaCl<sub>3</sub> との反応から合成し、種々の求核剤と反応させる事で Ga 上に様々な置換基を持つガラシクロペンタジエンを合成する(スキーム 1)。

#### 2) ガラシクロペンタジエンの同定および結晶構造解析

##### 1) で合成したガラシクロペンタジエン誘導

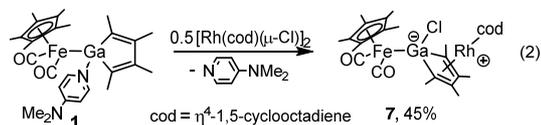


スキーム 1

体を、各種 NMR 測定、IR 測定、UV-vis 測定、吸収・発光スペクトル測定、元素分析、X 線結晶構造解析などによって同定する。

#### 3) ガラシクロペンタジエンの反応性の開拓

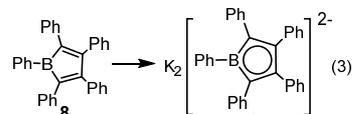
申請者らは、ガラシクロペンタジエニル鉄錯体 **1** に[Rh(cod)(μ-Cl)]<sub>2</sub> (cod = η<sup>4</sup>-1,5-シクロオクタジエン)を反応させたところ、Ga 上の DMAP の脱離および Rh 上の Cl 基の Ga 上への転位が進行して、ガラシクロペンタジエニル部位がロジウムにη<sup>4</sup>配位した錯体 **7** が生成することを見出した(式 2)。



この例を含めて、ガラシクロペンタジエンの反応性は 2 例しか知られていない。そこで、次の反応を検討する。

##### a) 二電子還元反応

**8** を過剰量のカリウムと処理すると、二電子還元反応が進行して芳香族化合物である **9** が生成する(式 3)。



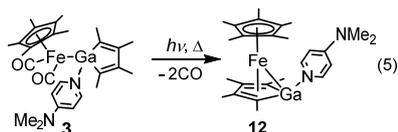
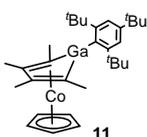
しかしガリウム類縁体の還元反応は知られていない。そこで、錯体 **3** や他のガラシクロペンタジエン誘導体とカリウム、KC<sub>8</sub>、NaK<sub>2.8</sub>、ナトリウム、リチウムなどとの反応による還元を試みる(式 4)。



##### b) サンドウィッチ型錯体への変換反応

これまでにガラシクロペンタジエンが遷移金属に配位した錯体は、Ga と金属の間に相互作用のないη<sup>4</sup>型錯体 **11** しか知ら

れていない。ところで、Ga 上の価電子の1つを遷移金属とのσ結合に用いている錯体 **3** をサンドウィッチ型錯体へ誘導すると、前例のないη<sup>5</sup>-ガラシクロペンタジエニル錯体 **12** が生成するのか興味深い。そこで、錯体 **3** の光および熱反応を検討する(式 5)。



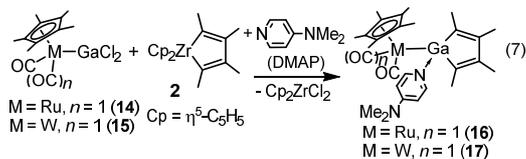
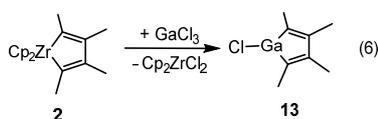
#### 4) ガラシクロペンタジエン誘導体の光特性評価

ガラシクロペンタジエン誘導体の発光特性に関する研究は、ガラフルオレン誘導体の一例しかないそこで、ガラシクロペンタジエンの吸収および発光スペクトルを測定し、その濃度や溶媒の違いによるスペクトル変化を比較する。

### 4. 研究成果

#### 1) ガラシクロペンタジエン **13**, **16** および **17** の合成

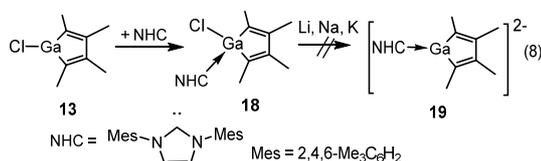
GaCl<sub>3</sub> とジルコナサイクル **2** との反応により、クロロテトラメチルガラシクロペンタジエン **13** を合成し、単離および同定した(式 6)。また、ジクロロガリル錯体 **14** および **15** と **2** との反応により、η<sup>1</sup>-ガラシクロペンタジエニルルテニウムおよびタングステン錯体 **16** および **17** の合成を行った(式 7)。**17** の構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。



#### 2) ガラシクロペンタジエンの反応性の開拓 a) 二電子還元反応の試み

クロロガラシクロペンタジエン **13** に NHC を反応させたところ、Ga に NHC が付加して **18** が生成した(式 8)。**18** に Li、Na、および K を反応させ二電子還元を試みた。**18** はすべて反応し、色の変化も確認されたが、二電子還元 **19** は観測できなかった(式 8)。還元剤を 1 当量に減らし、ラジカルアニオンの合成も試みたが、目的化合

物は得られなかった。

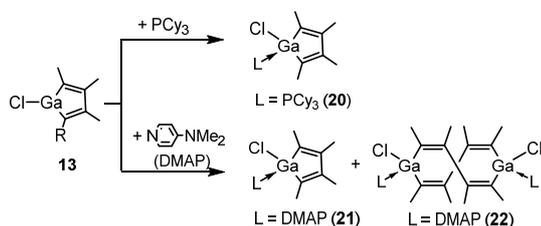


#### b) サンドウィッチ型錯体への変換反応の試み

錯体 **3** の光化学反応および熱反応を検討したが、錯体 **12** は得られず複雑な混合物が生成した(式 5 参照)。

#### c) **13** とルイス塩基との反応(スキーム 2)

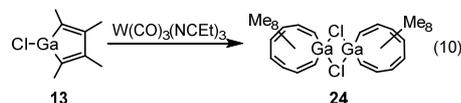
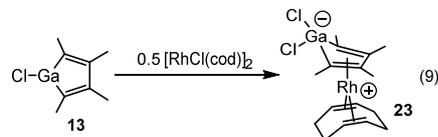
**13** に PCy<sub>3</sub> (Cy = シクロヘキシル) を反応させたところ、Ga 付加物 **20** が生成した。一方 **13** に 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を反応させたところ、**13** に DMAP が付加した **21** に加えて **13** が二量体化して生成したと考えられる 10 員環 **22** が得られた。



#### スキーム 2

#### d) **13** と [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> および W(CO)<sub>3</sub>(NCEt)<sub>3</sub> との反応

ガラシクロペンタジエン **13** と 14 電子錯体前駆体である [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> を反応させたところ、Rh 上の Cl 基が Ga へ移動して錯体 **23** が生成した(式 9)。さらに **13** と W(CO)<sub>3</sub>(NCEt)<sub>3</sub> との反応では、**13** の環拡大反応が進行して、**24** が得られた(式 10)。



3) 得られた化合物(**13**, **16**, **17**, **20-24**)はほとんど無色であった。紫外可視吸収スペクトルでは、可視光領域に吸収を確認できなかった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

1. 'Synthesis and Structure of  $\eta^1$ -Gallacyclopentadienyl Complexes'  
Takako Muraoka, Taro, Nakashima; Mizuki Ogashiwa; Keiji, Ueno; *Chem. Lett.* 査読有, **2016**, 45, 39-41.  
DOI: 10.1246/cl.150919
2. 'Reactions of Silanone(silyl)tungsten and -molybdenum Complexes with MesCNO,  $(Me_2SiO)_3$ , MeOH, and  $H_2O$ : Experimental and Theoretical Studies.'  
Takako Muraoka, Haruhiko Kimura, Gama Trigagema, Masayuki Nakagaki, Shigeyoshi Sakaki, and Keiji Ueno; *Organometallics* 査読有, **2017**, 36, 1009-1018.  
DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00958

[学会発表](計 20 件)

1. 'ケイ素-16族元素多重結合をもつ化学種が配位した感応性錯体の合成と反応性'  
上野圭司, 村岡貴子, 文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」, 感応性化学種が拓く新物質科学 第4回公開シンポジウム, 0-6, 2015年5月22-23日, 京都大学宇治おうばくプラザきはだホール
2. 'ガラン(ピリジル)鉄錯体との反応によるアルケニルおよびアルキニルエステル類のC-CおよびC-O結合切断反応'  
村岡貴子, シティヌルサリハ, 高橋美咲, 上野圭司 第62回有機金属化学討論会, 02-15, 2015年9月7-9日, 関西大学千里山キャンパス
3. 'パーメチルシリル(シリレン)タングステン錯体と酸素供与剤との反応'  
村岡貴子, 西尾卓也, 上野圭司, 第65回錯体化学討論会, 2PD-03, 2015年9月21-23日, 奈良女子大学

4. Takako Muraoka, Takuya Nishio, and Keiji Ueno, "Reaction of a Permethylylsilyl(silylene)tungsten Complex with Pyridine-N-oxide", The Fifth International Symposium on Element Innovation, November 30, 2015, Sky Hall, Kiryu City Performing Arts Center, Kiryu, Japan. (Poster)
5. 'パーメチルシリル(シリレン)タングステン錯体とピリジン-N-オキシドとの反応'  
村岡貴子, 西尾卓也, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, P-33, 2015年12月5日, 群馬工業高等専門学校
6. 'パーメチルシリル(シリレン)タングステン錯体と硫黄供与剤との反応'  
(群馬大院理工) 村岡貴子, 山本愛, 上野圭司, 第96春季年会, 1E5-28, 2016年3月24-27日, 同志社大学京田辺キャンパス
7. ケイ素-16族元素多重結合をもつ化学種が配位した感応性錯体の合成と反応性'  
上野圭司, 村岡貴子, 文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」, 感応性化学種が拓く新物質科学 第6回公開シンポジウム, P-6, 2016年5月20-21日, 広島大学学士会館レセプションホール
8. Keiji Ueno and Takako Muraoka, "Synthesis and reactivity of base-stabilized silanone complexes", XXVII International Conference on Organometallic Chemistry, July 17-22, 2016, Melbourne Convention and Exhibition Centre (MCEC), Melbourne, Australia. (Poster, 139)
9. Takako Muraoka, Siti Nursaliha, and Keiji Ueno, "Reactions of a gallane(pyridyl)iron complex with unsaturated esters", XXVII International Conference on Organometallic Chemistry, July 17-22, 2016, Melbourne Convention and Exhibition Centre (MCEC),

- Melbourne, Australia. (Poster, 332)
10. 「ガラシクロペンタジエンを配位子とするロジウム錯体の合成」, 古川日向, 村岡貴子, 上野圭司, 第 65 回錯体化学討論会, 1PD-10, 2016 年 9 月 10-12 日, 福岡大学
  11. 「Me 基および Mes 基が置換したシリレントングステン錯体と硫黄供与剤との反応」, 村岡貴子, 山本 愛, 山根 楓, 藤井享耶, 上野圭司, 第 63 回有機金属化学討論会, O1-10, 2016 年 9 月 14-16 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス
  12. 「ガラシクロペンタジエンが配位したロジウム錯体の Ga-C 結合切断反応」, 古川日向, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 2016 年 12 月 13 日, 量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所
  13. Keiji Ueno, Takako Muraoka, Masayuki Nakagaki, and Shigeyoshi Sakaki, “Reactions of Silanone(silyl)molybdenum and -tungsten Complexes with Water: Experimental and Theoretical Studies”, The 2nd International Symposium on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, March 6-7, 2017, Reception Hall, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan. (Poster, P-7)
  14. 「ピリジンが配位して安定化されたシリノントングステン錯体の合成、構造および  $\text{PMe}_3$  との反応」, 土本将登, 市村有右, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会第 97 春季年会, 1G2-08, 2017 年 3 月 16-19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス
  15. Takako Muraoka, “Silanone-Coordinated Transition Metal Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry, June 8-10, 2017, Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Vietnam. (INO 15,

Invited Lecture)

16. 「ルイス塩基で安定化された陽イオン性シリノントングステン錯体の合成と構造」, 田辺 駿, 村岡貴子, 上野圭司, 第 64 回有機金属化学討論会, P2-11, 2017 年 9 月 7-9 日, 東北大学川内キャンパス.
17. 「ピリジンで安定化されたシリノントングステン錯体の合成、構造および  $\text{PMe}_3$  との反応」, 土本将登, 村岡貴子, 上野圭司, 第 66 回錯体化学討論会, 1Db-03, 2017 年 9 月 16-18 日, 北海道大学札幌キャンパス.
18. 「ルイス塩基で安定化された陽イオン性シリノントングステン錯体の合成と構造」, 田辺 駿, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, P75, 2017 年 12 月 7 日, 群馬大学理工学部桐生キャンパス.
19. 「ピリジンで安定化されたシリノントングステン錯体の合成、構造および  $\text{PMe}_3$  との反応」, 土本将登, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, P76, 2017 年 12 月 7 日, 群馬大学理工学部桐生キャンパス.
20. 「ジクロロガリル鉄錯体とジメチルジスルフィドとの反応」, 大谷 葵, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会第 98 春季年会, 1A8-15, 2018 年 3 月 20-23 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

村岡 貴子 (MURAOKA, Takako)  
群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号: 40400775

##### (2) 研究分担者 なし

##### (3) 連携研究者 なし

##### (4) 研究協力者

古川 日向 (FURUKAWA, Hyuga)

高野 智史 (TAKANO, Satoshi)