

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750056

研究課題名（和文）シグマ結合型ガラタバベンゼン錯体の合成、構造および芳香族性の評価

研究課題名（英文）Synthesis, structure and aromatic properties of σ -bonded gallatabenzene complexes

研究代表者

村岡 貴子 (MURAOKA TAKAKO)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40400775

研究成果の概要（和文）：ジクロロガリル鉄錯体とアルキルリチウム種との脱塩反応および環状スズ化合物とのトランスメタル化反応などにより、目的錯体の前駆体であるガラシクロヘキサジエニル鉄錯体の合成を試みたが、目的錯体は得られなかった。一方、ガラシクロヘキサジエニル錯体より環上の炭素数が一つ少ないガラシクロペンタジエニル誘導体を、ジクロロガリル鉄錯体とシクロペンタジエニルジルコニウム錯体とのトランスメタル化反応により合成した。

研究成果の概要（英文）：Attempts to the synthesis of σ -bonded gallacyclohexadienyliron and -tungsten complexes by the reactions of dichlorogallyliron or -tungsten complexes with dilithiodialkenyl derivatives or cyclic tin compounds were not successful. On the other hand, gallacyclopentadienyliron complexes were obtained by the transmetalation between dichlorogallyliron complex and cyclopentadienylzirconium compound.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ガラタバベンゼン錯体、シグマ結合型、ガラシクロペンタジエニル錯体

1. 研究開始当初の背景

炭素原子以外のヘテロ原子を環構造内に含む複素環式芳香族化合物は、遷移金属錯体の配位子としても幅広く利用され、それらの蛍光およびりん光特性、および触媒能の制御中心として重要な役割を果たすことが知られている。これまでに用いられている複素

環芳香族化合物はとりわけ窒素、酸素および硫黄を含むものであり、13族原子や炭素以外の14族原子を含む例はほとんど研究されておらず、新たな機能開拓の上で興味深いターゲットである。

13族原子を含むヘテロ芳香族化合物は、 RB^- がベンゼンのCHの一つを置換したガラタバ

ンゼン誘導体が 1970 年代から注目されており、ボラタベンゼンが配位した遷移金属錯体も数多く合成されている。しかしそれらの遷移金属錯体は、ホウ素上にルイス塩基やアルキルおよびアリール基を有するボラタベンゼンが、金属に π 結合型で配位した例しか知られていない。ガラタベンゼンおよびその遷移金属錯体も一例のみが報告されているが、この錯体はガリウム-金属間に相互作用が存在しない η^5 型配位である。つまり、現在までに 13 族原子を含む複素環式芳香族化合物が σ 結合型で配位した錯体は一例も知られていない。同一の配位子でも金属に対する配位形式が異なると、得られる錯体の構造や反応性は大きく異なるため、 σ 結合型錯体の化学に興味を持たれる。

2. 研究の目的

本研究では、

- 1) σ 結合型ガラタベンゼン錯体の合成と構造
- 2) σ 結合型ガラタベンゼン錯体の芳香族性の評価
- 3) ガラタベンゼン配位子への金属フラグメントの立体的および電子的効果について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

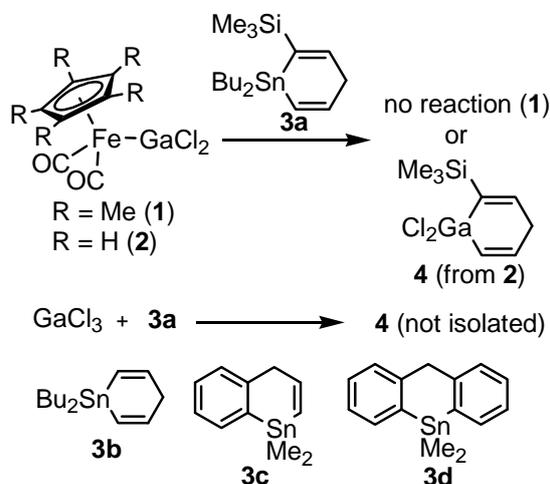
アルキル基やアリール基およびルイス塩基などをホウ素上に有するボラタベンゼン誘導体は、一般的にその前駆体であるボラシクロヘキサジエンを調製し、続く脱プロトン化により合成されている。ボラシクロヘキサジエン誘導体は、a) RBX_2 とスタナシクロヘキサジエンとの交換反応、b) RBX_2 への 1,5-ジメタリック-1,4-ペンタジエン誘導体の求核置換反応、c) BX_3 を用いて a) や b) の反応を行いその後 R 基の導入を行う、という三種類の方法で主に合成されている ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)。

これらの手法をガラシクロヘキサジエンル基が配位した錯体の合成に応用する (R は遷移金属フラグメント、 $\text{X} = \text{Cl}$)。得られた錯体は、その構造を明らかにする。また、 σ 結合型ガラタベンゼン錯体を各種分光学的測定法および理論計算を用いて解析し、その芳香族性について検討する。

4. 研究成果

a) $\text{Cp}'(\text{OC})_2\text{FeGaCl}_2$ (**1**, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*), **2**, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp)) および GaCl_3 とスタナシクロヘキサジエン誘導体 **3** とのトランスメタル化反応

二種類のジクロロガリル鉄錯体 $\text{Cp}'(\text{OC})_2\text{FeGaCl}_2$ (**1**, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*), **2**, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp)) とスタナシクロヘキサジエン誘導体 **3a** とのトランスメタル化反応を行ったが、前者はほとんど反応せず、後者では化合物 **4** の生成が示唆された (スキーム 1)。



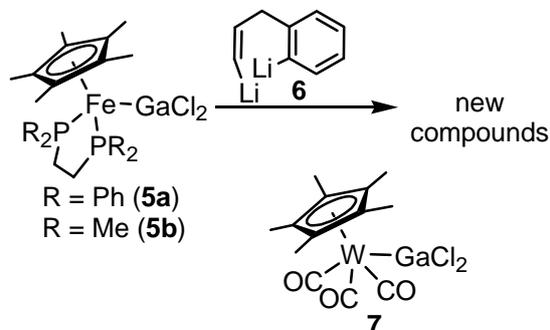
スキーム 1

錯体 **1** と **3a** が反応しなかったのは、**3a** の 2 位に置換した SiMe_3 基と鉄上の Cp^* 配位子間の立体反発が生じているためと考えられる。そこで、**3a** のプロトン化脱シリル化を試みたが、目的化合物 **3b** は得られなかった。錯体 **2** と **3a** との反応で化合物 **4** が生成したのは、

錯体 **2** が $\{\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2\text{GaCl}$ と GaCl_3 との平衡混合物で存在し、スズ化合物が GaCl_3 と優先して反応したことを示唆している。そこで次に GaCl_3 と **3a** との反応であらかじめ **4** を合成し、続いて $\text{K}[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]$ との反応で鉄フラグメントを導入することを検討したが、**4** の単離に至らなかった(スキーム 1)。さらに、錯体 **1** と **3c** および **3d** との反応を試みたが目的生成物は得られなかった。

b) $\text{Cp}^*\text{L}_2\text{FeGaCl}_2$ (**1**; $\text{L} = \text{CO}$, **5a**; $\text{L}_2 = \text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (dppe), **5b**; $\text{L}_2 = \text{PMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ (dmpe)) と 1,5-ジリチオ-1,4-ペンタジエン誘導体 **6** との反応

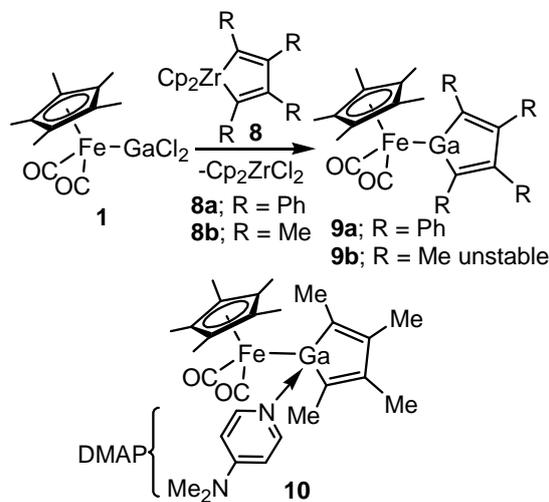
スズ化合物 **3** を用いたトランスメタル化反応では目的生成物を得られなかったため、次に 2 価の陰イオン性化合物 **6** と錯体 **1** および **5** との反応を検討した。錯体 **1** と **6** との反応では、複雑な混合物を与えた。そこで CO 配位子を二座リン配位子に変換した錯体 **5a** および **5b** を用いて反応を行ったところ、それぞれオレンジ色の固体を与えた。各種分光学的測定および元素分析の測定値から、得られた固体には化合物 **6** 由来の有機フラグメントは存在せず、新しい錯体が生成したと考えられるが、詳細は不明である(スキーム 2)。さらに、錯体 **7** と **6** との反応も検討したが、**6** に由来する有機フラグメントが導入された錯体は生成しなかった。



スキーム 2

c) $\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{FeGaCl}_2$ (**1**) と $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{R}_4)$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**8a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**8b**)) とのトランスメタル化反応

次にガラシクロペンタジエニル鉄錯体の合成を目指して、錯体 **1** と **8** とのトランスメタル化反応を検討した。錯体 **1** と Ph 基の置換した **8a** との反応では、**9a** と考えられる固体が単離できたが、Me 基の置換した **8b** との反応では **9b** の生成が示唆されたものの、短時間で分解した。これは、ガラシクロペンタジエニル上の置換基が Ph 基からより立体的に小さい Me 基に換わったことにより、ガリウム周りの立体保護効果が小さくなることで、他の分子の接近が容易に起こるためであると考えられる。そこで、生成した **9b** にルイス塩基である DMAP を加え反応を追跡したところ、錯体 **10** の生成が示唆された。さらに合成スケールでの反応を行い、錯体 **10** の単離に成功した(スキーム 3)。



スキーム 3

今後、錯体 **10** の構造および反応性について検討する予定である。

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 4 件)

1. Takako, Muraoka; Tomoko, Nakamura; Atsushi, Nakamura; Keiji, Ueno;
'Reactions of (Silyl)(silylene)tungsten and -molybdenum Complexes with Sulfur Reagents' 査読有
Organometallics **2010**, *29*, 6624-6626.
2. Takako, Muraoka; Yuusaku, Shimizu; Hideki, Kobayashi; Keiji, Ueno; Hiroshi, Ogino
'Hydrosilylation of Carbonyl Compounds with Hydrosilyliron Complexes Catalyzed by Cationic Silyleneiron Complexes' 査読有
Organometallics **2010**, *29*, 5423-5426.
3. Takako, Muraoka; Keiji, Ueno
'Gallane-coordinated Transition Metal Complexes and Related Compounds' 査読有
Coord. Chem. Rev. **2010**, *254*, 1348-1355.
4. 村岡貴子, 上野圭司,
'ヒドリド(シリレン)およびシリル(シリレン)錯体の反応性' 査読有
ケイ素化学協会誌, 2009 年, 第 26 号, p17-20.

[学会発表] (計 17 件)

1. 村岡貴子・本橋秀晃・上野圭司
'ジブチルガリル鉄錯体を用いたチオラトおよびカテコラトガリル鉄錯体の合

成'

日本化学会第 91 春季年会, 平成 23 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学横浜キャンパス

2. 宮永麻衣子・村岡貴子・飯田将行・小宮成義・直田 健
'サリチルアルジミン配位子を有する環状 2 核白金錯体の合成と超音波応答性分子
第 60 回錯体化学討論会, 平成 22 年 9 月 27-30 日, 大阪国際交流センター
3. 石井康久・那須真弘・村岡貴子・上野圭司
'ガリル(ピリジン)およびガリル(シリル)(ヒドリド)鉄錯体の合成'
第 60 回錯体化学討論会, 平成 22 年 9 月 27-30 日, 大阪国際交流センター
4. 山田竜也・本吉恒一郎・村岡貴子・上野圭司
'ホスフィノガリル基を有する鉄錯体の合成と反応性'
第 57 回有機金属化学討論会, (平成 22 年 9 月 16-18 日, 中央大学多摩キャンパス)
5. 村岡貴子・山本拓真・上野圭司
'ガラマンガン σ 錯体の反応性'
日本化学会第 90 春季年会, (平成 22 年 3 月 26 日(金) - 29 日(月), 近畿大学本部キャンパス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村岡 貴子 (MURAOKA TAKAKO)
群馬大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 40400775