

B-13

インデニル配位子を有する 8 族金属錯体の合成

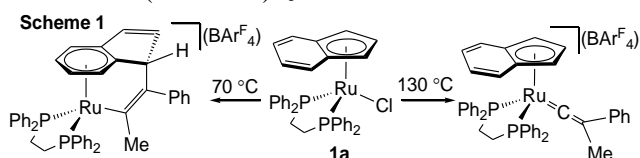
Synthesis of Group 8 Metal Complexes Bearing an Indenyl Ligand

応用化学専攻 梅田 一輝

UMEDA Kazuki

【緒言】

インデニル基は η^1 -, η^3 -, η^5 - の多様な配位様式をとり、いわゆるインデニル効果を示すことで知られる配位子である¹⁾。そのため、構造的にはシクロペンタジエニル配位子に類似しているにも関わらず、異なった反応性が期待できる。当研究室においても、ルテニウム錯体 $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{dppe})]$ (**1a**; $\text{dppe} = \text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) と 1-フェニル-1-プロピンとの反応で、アルキンの [1,2]-挿入とビニリデン転位が速度論および熱力学的支配により選択的に進行することを見出している (Scheme 1)²⁾。

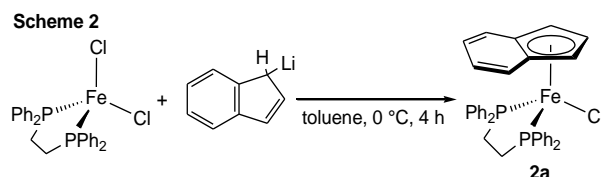


しかし、これまでホスフィン配位子を変えた **1a** のアナログ錯体の合成例は少なく、また、8 族の同族元素である鉄やオスミウムのアナログ錯体はその合成例も極めて限られている。そこで、本研究ではインデニル配位子を有する種々の 8 族金属錯体を合成し、その反応性を比較することを目的とした。

【結果と考察】

 $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{FeCl}(\text{dppe})]$ (**2a**) の合成

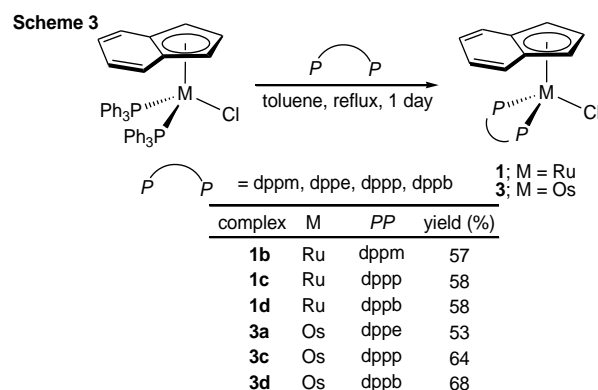
カルボニル配位子を持たないハーフサンドイッチ型インデニル鉄錯体の合成は未開拓であるが、当研究室において Cp 配位子 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) を有する鉄錯体 $[\text{CpFeCl}(\text{dppe})]$ の改良合成法が見出されている³⁾。これを参考にして、**1a** の鉄アナログ錯体の合成を行った (Scheme 2)。



インデンと $n\text{BuLi}$ との反応により発生させた $\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}$ のトルエン溶液を $[\text{FeCl}_2(\text{dppe})]$ のトルエン懸濁液に $0\text{ }^\circ\text{C}$ で加え、4 h 反応させた。反応溶液の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では δ 108.3 にブロードな新規シグナルを観測した。得られた暗赤色溶液を乾固したのち、塩化メチレン/ヘキサンから再結晶することで、黒紫色結晶として錯体 **2a** が収率 36% で得られた。類似の反応でしばしば用いられる THF 溶媒では **2a** は得られない。**2a** の構造は X 線結晶構造解析により確認した。しかし、**2a** のホスフィン配位子を $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 3$, dppp ; $n = 4$, dppb) に変えた鉄のアナログ錯体は現在のところ合成できていない。

1a のホスフィン置換体およびオスミウムアナログの合成

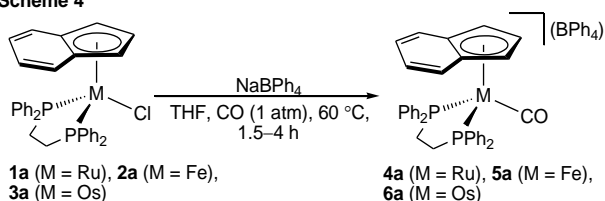
1a の合成法⁴⁾ を参考に、種々のルテニウムおよびオスミウム錯体の合成を検討した (Scheme 3)。



トルエン中、 $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{MCl}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) と $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-4$; $n = 1$, dppm) を反応させることで、対応するインデニルルテニウム錯体 **1b-d** が赤色結晶、オスミウム錯体 **3a, c, d** が橙色結晶としてそれぞれ中程度の収率で得られた。生成物の同定は NMR、X 線結晶構造解析、元素分析により行った。

オスミウム dppm 錯体の合成には至っていないものの、種々のジホスフィン錯体が簡便に得られることが分かったので、カチオン性 CO 錯体への誘導を試みた (Scheme 4)。

Scheme 4

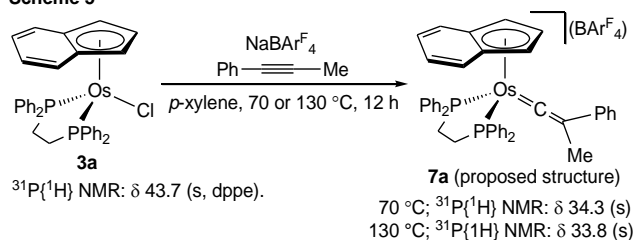


錯体 **1a** と NaBPh_4 を THF 中、 CO 雰囲気下、 60°C で 1.5 h 攪拌した。反応液は赤色から薄黄色へと変化し、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR で δ 76.9 に単一の生成物のシグナルが観測された。また、IR において ν_{CO} を 1985 cm^{-1} (KBr) に観測したことから、CO 錯体 **4a** の生成を確認した。錯体 **2a** と **3a** についても同様の反応を行ったところ、CO 錯体 **5a**, **6a** の生成が確認でき、 ν_{CO} はそれぞれ、 1976 cm^{-1} および 1971 cm^{-1} に観測された。また、錯体 **1a-d** および **3a, c, d** から誘導される CO 錯体では ν_{CO} はそれぞれ $1985\sim 1964\text{ cm}^{-1}$ および $1971\sim 1950\text{ cm}^{-1}$ であり、ホスフィン配位子のキレートサイズが小さくなるほど、波数が大きくなる傾向が見られた。

錯体 **3a** および **2a** と内部アルキンとの反応

次に、新規に得られた錯体 **2a**, **3a** について、内部アルキンとの反応性を **1a** の場合と比較した (Scheme 5)。

Scheme 5



錯体 **3a** と 1-フェニル-1-プロピンおよび $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) を *p*-xylene 中、 70°C で 12 h 攪拌した。反応液は橙色から暗赤色へと変化し、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR において単一生成物の新規シグナルを δ 34.3 (s) に観測した。結晶構造や $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR による同定には至っていないものの、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR の挙動から、この生成物はビニリデン錯体 **7a** と考えている。また、 130°C で同様の反応を行った場合でも $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR は 70°C の場合とほぼ同等のシグナルであることから、温度によって反応生成物は変化しないと考えられる。

今回明らかになったオスミウム錯体 **3a** の反応性は、ルテニウム錯体 **1a** とは大きく異なっていた。すなわち、**1a** は 1-フェニル-1-プロピンとの反応では、 70°C でまず [1,2]-挿入生成物を速度論的生成物として与え、 130°C でビニリデン錯体を熱力学的生成物として与える。ところが、**3a** では単一の生成物 **7a** しか与えていないことが分かった。オスミウムではインデニル基への [1,2]-挿入が相対的に不利になっているものとみられる。

一方、同様の反応を錯体 **2a** を用いて行った場合では、反応の進行は確認されず、有機溶媒に難溶な白色沈殿が生成し、現在のところ同定には至っていない。

【結論】

今回、インデニル配位子を有する 8 族金属錯体について、いくつかの新規錯体の合成を行った。また、内部アルキンとの反応において錯体 **3a** が錯体 **1a** とは異なる挙動を示すことを明らかにした。

【参考文献】

- Zargarian, D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233, 157.
- Ikeda, Y.; Mutoh, Y.; Imai, K.; Takano, K.; Ishii, Y. *Organometallics* **2013**, 32, 4353.
- 熊谷健太郎, 日本化学会第 90 回春季年会 3PA-008 (2010).
- Oro, L. A.; Ciriano, M. A.; Campo, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 117.