

## ゲルマシクロペンタジエニリデンの合成と一酸化炭素との反応

(埼玉大院理工) ○工藤 俊輔・古川 俊輔・斎藤 雅一

Synthesis of a Germacyclopentadienylidene and its Reaction with Carbon Monoxide

(Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

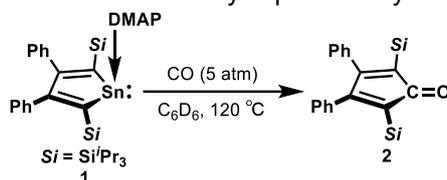
○Shunsuke Kudo, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

Small molecule activation using divalent species of heavy group 14 elements has recently attracted considerable attention. We have also reported carbon monoxide activation by stannacyclopentadienylidene **1** to give the cyclopentadienone **2** (Scheme 1). In this work, we have synthesized a germacyclopentadienylidene and investigated its reaction with carbon monoxide. Dilithiobutadiene **3** reacted with dichlorogermylene-dioxane complex in the presence of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) to afford germacyclopentadienylidene **4** (Scheme 2). Reaction of **4** with carbon monoxide in benzene at 120 °C gave germylene **5**. This reaction mode is of considerable interest, different from those of other group 14 divalent species.

*Keywords:* small molecule activation; heavy group 14 atoms; germacyclopentadienylidene; carbon monoxide

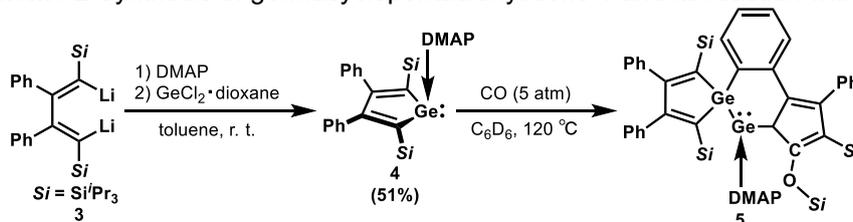
地球上に豊富に存在する典型元素を希少な遷移金属の代わりに用いる反応の開拓は、省資源の観点から重要な研究課題である。特に最近、高周期 14 族元素二価化学種を用いた小分子活性化反応が注目されており、当研究室においてもスタンナシクロペンタジエニリデン **1** と一酸化炭素の反応を報告している<sup>1)</sup>。この反応では、スズが容易に脱離し、シクロペンタジエノン **2** が得られている (Scheme 1)。そこで本研究では、スズよりも炭素との結合が強いゲルマニウムを有するゲルマシクロペンタジエニリデンを設計・合成し、一酸化炭素との反応を検討した。

**Scheme 1** Reaction of stannacyclopentadienylidene **1** with CO



ジリチオブタジエン **3** に 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 存在下で塩化ゲルマニウムジオキサン錯体を作用させたところ、1 分子の DMAP がゲルマニウム上に配位したゲルマシクロペンタジエニリデン **4** の合成・単離に成功した (Scheme 2)。さらに、化合物 **4** のベンゼン溶液に対し、封管中、120 °C で一酸化炭素を作用させたところ、ゲルミレン **5** が得られた。この反応様式はこれまでに報告されている高周期 14 族元素二価化学種と一酸化炭素との反応とは異なるもので、フェニル基の C-H 結合の切断や Ge-Ge 結合の形成を経た反応として興味深い。現在、この反応の中間体の同定と機構の解明を検討中である。

**Scheme 2** Synthesis of germacyclopentadienylidene **4** and its reaction with CO



1) Kudo, S.; Furukawa, S.; Saito, M. *The 49<sup>th</sup> Symposium on Main Group Element Chemistry 2022*, PB-088.