

分子内配位部位を有するビス(フェロセニル)クロロスチビンの合成

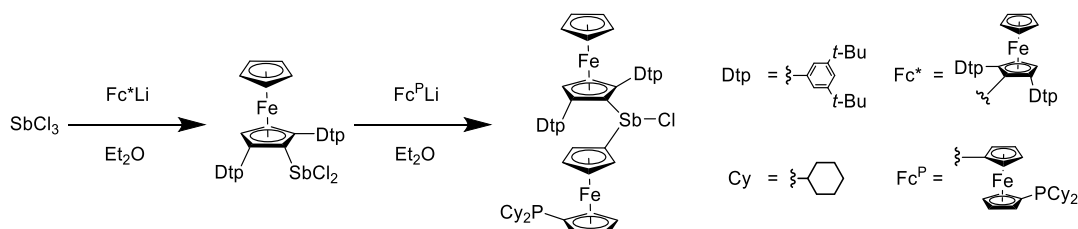
(筑波大理工¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○川元 慎也¹・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis of Bis(ferrocenyl)chlorostibine Bearing an Intramolecular Coordination Moiety
(¹School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, ²Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ³TREMS, Univ. of Tsukuba) ○Shin-ya Kawamoto,¹ Takahiro Sasamori,^{2,3}

Compounds containing a main-group-element with six valence electrons, such as carbenes, are strongly electrophilic, highly reactive, and usually observed only as short-lived intermediates in chemical reactions. Recently, stable divalent species of group 14 elements have been well known and widely used as small molecule activators. However, group 15 elements with six valence electron species such as nitrenium and phosphonium ions have not been well studied due to their difficulty in isolation of such highly reactive species. Stibonium, a two-coordinated cation species of antimony, has an isoelectronic structure with stannylene and has attracted attention as a small molecule activation reagent. Here, the synthesis of a bis(ferrocenyl)stibonium ion with intramolecular phosphine-coordination, incorporated within [2]ferrocenophane framework, was attempted. Due to its high reactivity, we intended to use a bulky ferrocenyl group which can prevent self-oligomerization. As the other substituent at the stibonium center, a ferrocenyl group containing intramolecular donor-stabilizing unit of a di(cyclohexyl)phosphino group was selected for flexible thermodynamic stabilization. We present here the bis(ferrocenyl)chlorostibine precursor was synthesized.

Keywords : Stibonium; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)chlorostibine; Antimony

カルベン等の価電子数が6つの二価二配位14族元素化合物は、その空のp軌道に由来する強い求電子性を持ち、極めて反応性が高く、通常は化学反応中の短寿命な中間体としてのみ観測される。こうした電子不足の不飽和化学種は、カルベンやシリレンなど14族元素で多く知られており、小分子活性剤などで広く使用されている。しかし、ニトレニウムやホスフェニウムなど、6つの価電子をもつ三価二配位15族元素化合物は、合成・単離が困難であるため、あまり研究が進んでいない^{1,2)}。15族元素であるアンチモンの二配位カチオン種であるスチベニウムは、スタニレンと等電子構造をとり、小分子活性化試剤として注目されている。本研究では、フェロセン分子内ホスフィン配位のスイッチング可能な新規スチベニウムとして、[2]フェロセノファン骨格を持つスチベニウムを設計し、その合成前駆体となりうるビス(フェロセニル)クロロスチビンの合成を達成した。



1) M.Olaru, D.Duvinage, E.Lork, S.Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10080-10084.

2) M.Olaru, S.Mebs, J.Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 19133-19138.