日本化学会 第102春季年会 (2022)

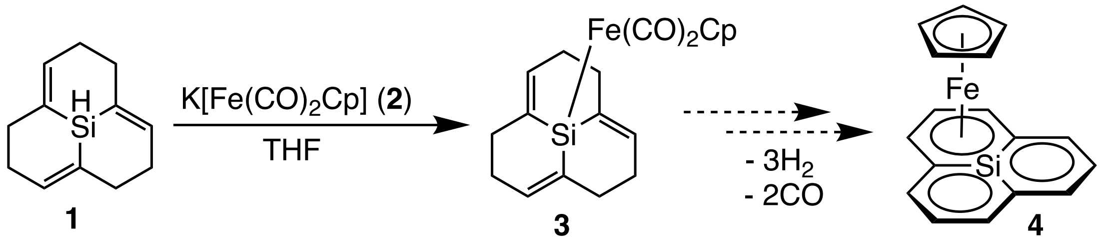
シクロペンタジエニル（ヘキサヒドロシラフェナレニル）鉄ジカルボニルの合成

（静岡大理）○宮沢　涼平・坂本　健吉
Synthesis of Cyclopentadienyl(hexahydrosilaphenalenyl)irondicarbonyl (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Ryohei Miyazawa, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have successfully synthesized hexahydrosilaphenalene **1**. Compound **1** has chiral C_3 symmetry due to the inability to invert the bowl-shaped structure. In addition, the dehydrogenation of the surrounding 12-membered carbon ring results in a 12π-electron antiaromatic system, which can be applied to materials systems with unique properties. In this study, the reaction of potassium dicarbonylcyclopentadienylferrate (K[CpFe(CO)$_2$], **2**) with **1** was successfully carried out to synthesize the title compound **3**, which was identified by GC-MS, ^{1}H NMR, and ^{13}C NMR.

Keywords : Organosilicon Chemistry; Cyclopentadienylirondicarbonyl; Iron Complex; Chiral Ligands; Hexahydrosilaphenalene

最近、我々はヘキサヒドロシラフェナレン **1** の合成に成功した。この化合物は縮合三環式骨格の中央部にケイ素を有する最初の化合物であり、ボウル型構造の反転が不可能であるためキラルな C_3 対称性を有している。また、周辺 12 員環部の脱水素化により 12π 電子系の反芳香族性を獲得することから、特異な物性が期待される物質系への展開が可能である。



本研究では **1** とシクロペンタジエニル鉄ジカルボニルカリウム（K[Fe(CO)$_2$Cp], **2**）の反応を行い、標題化合物であるシリル鉄錯体 **3** の合成に成功した。**3** の同定は GC-MS、^{1}H NMR、^{13}C NMR により行った。**3** の MS は２個のカルボニル基が脱離したフラグメントを伴う明確な分子イオンピークを示した。また、^{13}C NMR における２個のカルボニル炭素は非等価であり、δ＝214.7 ならびに 214.8 に観測された。これはシリル基部分の軸不斉により２個のカルボニル基がジアステレオメリックな環境になるためである。

錯体 **3** は比較的安定であるため、二酸化セレンなど比較的温和な条件下で進行することが知られている酸化剤を用いた反応で 12 員環部を酸化し、さらに脱カルボニル化を経てサンドイッチ型鉄錯体 **4** へ誘導する方法を検討中である。

3: MS (EI, 70 eV, m/z) M$^+$ obsd 364.05958, calcd for $C_{19}H_{20}FeO_2Si$ 364.05820; ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, δ) 2.21-2.27 (m, 3 H), 2.32-2.35 (m, 3 H), 2.45-2.55 (m, 6 H), 4.84 (s, 5H), 5.95 (m, 3 H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$, δ) 32.2, 33.9, 83.6, 132.2, 144.3, 214.7, 214.8.

© The Chemical Society of Japan