

二核亜鉛メチレン種からのトランスメタル化による前周期遷移金属メチレン錯体の合成と反応

(岡山大院自然¹・京大院理²) ○黒木 堯^{1,2}・高井 和彦¹

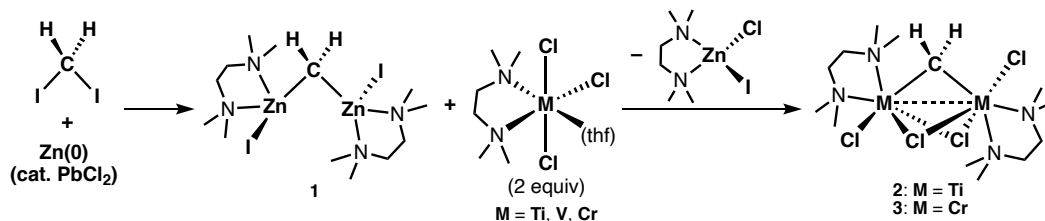
Synthesis and Reactivity of Early Transition Metal Methylene Complexes via Transmetallation of Dinuclear Zinc Methylene Species

(¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, ²Graduate School of Science, Kyoto University) ○Takashi Kurogi,^{1,2} Kazuhiko Takai¹

Transmetallation of organozinc species to transition metals has been widely utilized for generation of various organometallic species and catalysts, e.g. Negishi coupling. Zinc μ -methylene species can be generated by reduction of CH_2X_2 with $\text{Zn}(0)$ in the presence of a catalytic amount of PbCl_2 .¹ We have recently reported synthesis and characterization of dinuclear zinc μ -methylene complexes.² Here, we report synthesis of dinuclear early transition metal μ -methylene complexes via transmetallation of zinc μ -methylene **1** to early transition metal chlorides. Treatment of zinc methylene **1** with two equivalents of titanium and chromium trichlorides resulted in formation of dinuclear methylene complexes of titanium (**2**) and chromium (**3**), respectively. Transmetallation of zinc μ -methylene **1** to vanadium(III) chlorides also proceeded to generate vanadium methylene species. Reactivity of μ -methylene complexes **2** and **3** will also be reported in this presentation.

Keywords : Zinc Methylene; Early Transition Metal; Transmetallation; Chromium; Titanium

有機亜鉛反応剤から遷移金属中心へのトランスメタル化は、根岸カップリングに代表されるような様々な有機金属活性種の発生や有機金属触媒系の構築に幅広く利用されてきた。触媒量の PbCl_2 存在下、 CH_2X_2 を $\text{Zn}(0)$ で還元することで二つの亜鉛間をメチレン配位子が架橋する亜鉛メチレン種が生成する¹⁾。最近、我々は二核構造を有する亜鉛の架橋メチレン種の合成、単離と結晶構造を報告した²⁾。今回、二核亜鉛メチレン種 **1** と前周期遷移金属塩化物のトランスメタル化により、種々の前周期遷移金属メチレン錯体を合成し、その反応性を検討した。亜鉛メチレン種 **1** にチタンおよびクロムの三塩化物を 2 当量作用させたところ、架橋メチレン配位子を有する二核チタン錯体 **2** と二核クロム錯体 **3** が得られた。また、III 価のバナジウム塩化物を用いた場合にもバナジウムのメチレン種が発生することも見いだした。合成したチタンおよびクロムのメチレン錯体 **2** と **3** の反応性についても併せて報告する。



1) K. Takai, T. Kakiuchi, K. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2668.

2) Y. Nishida, H. Hosokawa, M. Murai, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 114.