

5, 10-ジガラシクロデカテトラエン誘導体の合成, 反応性, および理論的検討

(群馬大院理工) ○池田 将吉・藤原 健太・古川 日向・小林 可南子・工藤 貴子・村岡 貴子

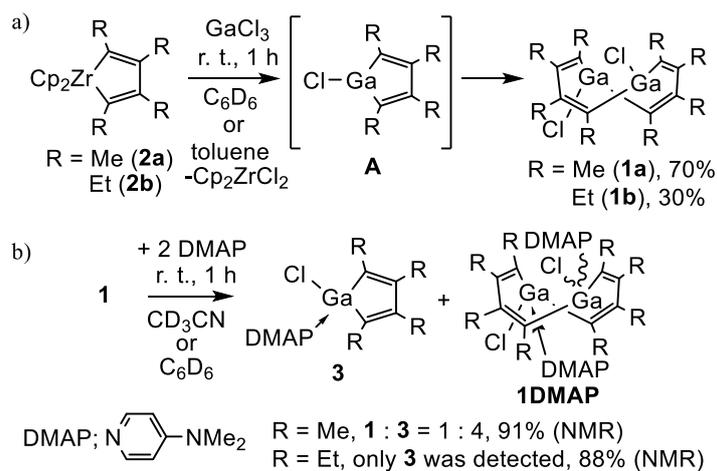
Synthesis, Reactivity, and Theoretical Investigations of 5,10-Digallacyclodecatetraene Derivatives (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Masayoshi Ikeda, Kenta Fujiwara, Hyuga Furukawa, Kanako Kobayashi, Takako Kudo, Takako Muraoka

Synthesis, structures and reactivity of boracyclopentadiene derivatives $\text{REC}_4\text{R}'_4$ ($\text{E} = \text{B}$) have been investigated for several decades. However, those of gallacyclopentadiene derivatives ($\text{E} = \text{Ga}$), a heavier congener of boracyclopentadiene, have remained largely unexplored. Recently, we performed the reaction of $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{R}_4$ (Cp : $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{R} = \text{Me}$ (**2a**), Et (**2b**)) with GaCl_3 to synthesis of ClGaC_4R_4 (**A**), but the product from the reaction was 10-membered cycle $\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{C}_8\text{R}_8$ (**1**) and not **A** (Scheme 1a). The reaction of **1** with DMAP proceeded via ring contraction and DMAP-coordination to the gallium atom to afford $(\text{DMAP})\text{ClGaC}_4\text{R}_4$ (**3**) as a main product (Scheme 1b).

Keywords : Gallium-Included Medium-Ring Compound; Gallacyclopentadiene; Ring Contraction; Dimerization

環内にホウ素を 1 つ含む 5 員環ジエンであるボラシクロペンタジエン誘導体 $\text{REC}_4\text{R}'_4$ ($\text{E} = \text{B}$) は、構造と反応性の観点から活発に研究されている。一方、その 13 族元素類縁体の 1 つであるガラシクロペンタジエン ($\text{E} = \text{Ga}$) は 10 例しか合成されておらず、反応性はほとんど明らかになっていない。我々は最近、ガラシクロペンタジエンの反応性を検討するため、クロロガラシクロペンタジエン **A** の合成を試みたが、**A** は得られず、ガリウムを 2 つ含む 10 員環テトラエン **1** が生成することを見出した。本研究では、**1** の合成および **1** とルイス塩基との反応について実験的および理論的に検討した結果を報告する(スキーム 1)。

ジルコナシクロペンタジエン **2** とトリクロロガランとの反応により、5,10-ジガラシクロデカテトラエン誘導体 **1** が生成した。**1** は、**A** が 2 量化して生成することが理論的検討により示唆された。化合物 **1** に 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を加えたところ、ガリウム上に DMAP が配位したガラシクロペンタジエン **3** が主生成物として得られた。



スキーム 1 a) **1** の合成, b) **1** と DMAP との反応