かさ高い C₅Ar₅ 配位子(Ar = 芳香族基)を有する半サンドイッチ型 9 族金属錯体の合成と反応性

(京都大学¹) ○足立 平良¹・伊豆 仁¹・大木 靖弘¹

Synthesis and reactivity of half-sandwich complexes of group 9 metals having bulky C_5Ar_5 (Ar = aromatic groups) ligands ($^1Kyoto\ University$) \bigcirc Taira Adachi, 1 Hitoshi Izu, 1 Yasuhiro Ohki 1

Selective transformations of hydrocarbons without functional groups are highly desirable to expand their utility other than solvents or fuels. One promising reaction is the C-H borylation reaction, but this reaction remains limited to laboratory settings because the catalytic turnovers are not sufficiently high. In this study, we designed and synthesized half-sandwich complexes having bulky Cp ligands to improve catalytic activity and prevent their polymerization. Our half-sandwich complexes are expected to suppress polymerization due to steric hindrance attributed to the bulky ligands and promote substrate trapping due to hydrophobic space around the active center during the borylation reaction.

In this presentation, in addition to the synthesis of half-sandwich Rh-complexes, the catalytic activity for the borylation of C-H bonds in alkanes will also be reported.

Keywords: Half-sandwich complexes; Cyclopentadienyl; Borylation

溶媒や燃料以外の用途に乏しい炭化水素に官能基を選択的に付与する反応は、高難度で挑戦的な分子変換反応である。特に有望な反応の1つとしてRh錯体やIr錯体を触媒とするC-Hボリル化反応が挙げられるが、金属単核触媒は反応途中で多量化することで失活し反応回転数が伸びないという問題がある。そこで本研究では、多量化を防ぎ触媒機能を向上した新触媒の開発を目的として、かさ高いCp配位子を有しRhを反応点とするハーフサンドイッチ錯体を合成した(Figure)。これらの錯体は、ボリル化反応中における配位子の立体制御による多量化の抑制、反応点周辺に形成される疎水場による基質捕捉の促進が予想される。

発表では、Rh ハーフサンドイッチ錯体の合成に加えて、アルカンの C-H ボリル化に対する触媒能に関しても報告する。

Figure Synthesis of half-sandwich complexes of group 9 metals having bulky ligand.