

## 亜鉛を non-innocent 配位子とする 6 族金属錯体の合成・構造・反応性

(Science Tokyo<sup>1</sup>・阪大基礎工<sup>2</sup>) ○島袋 泰盛<sup>1</sup>・鷹谷 絢<sup>2</sup>

Synthesis, Structure and Reactivity of Group 6 Metal Complexes Bearing Lewis Acidic Zinc as a Non-Innocent Metalloligand (<sup>1</sup>*Graduate Department of Chemistry, Science Tokyo*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Taisei Shimabukuro,<sup>1</sup> Jun Takaya<sup>2</sup>

We previously reported efficient synthesis of bis(*o*-phosphinophenyl)zinc **1** as a Z-type PZnP-ligand and its complexation with ruthenium and palladium. Herein we have found that **1** reacted with group 6 metal carbonyl complexes (M = Cr, Mo, W) to afford PZnP-MCO<sub>4</sub> complexes **2** with Zn acting as a Z-type ligand. Addition of DMAP to **2** induced an unexpected carbonyl insertion reaction to the C–Zn bond, resulting in the formation of acylated complexes **3**. Furthermore, we also succeeded in synthesizing  $\eta^2$ -(C–Zn)M complexes **4**, where the Lewis base-activated C–Zn bond acts as a  $\sigma$ -donor. These ligation modes are proven to be interchangeable through addition and removal of the Lewis base and carbonyl ligands, demonstrating unique reactivity of bis(*o*-phosphinophenyl)zinc as a non-innocent ligand.

**Keywords** : Zinc; Z-type ligand; group 6 metals; non-innocent ligand

当研究室では以前、ビス(*o*-ホスフィノフェニル)亜鉛 **1** の簡便合成法の開発に基づき、これを Z 型ピンサー配位子として持つルテニウムおよびパラジウム錯体の合成を報告した。今回我々は、**1** と 6 族金属カルボニル錯体との錯形成により、亜鉛が Z 型配位子として 6 族金属に配位した PZnP-M(CO)<sub>4</sub> 錯体 **2** (M = Cr, Mo, W) の合成と構造解析に成功した。さらに、本錯体の亜鉛が“外部基質に対する配位場を 1 つ有する Z 型配位子”であることに注目し、種々の塩基性化合物との反応を試みたところ、DMAP を添加することで C–Zn 結合に対してカルボニル配位子が挿入したアシル錯体 **3** へと変換できることを見出した。さらに、錯体前駆体や反応条件を変えることで C–Zn 結合が  $\sigma$ -ドナーとして 6 族金属に配位した  $\eta^2$ -(C–Zn)M(CO)<sub>3</sub> 錯体 **4** が得られることもわかった。さらに、これらの錯体はルイス塩基の有無や反応条件に応じて相互変換可能であることも明らかとし、亜鉛がその配位様式を 3 通りに変化させる non-innocent 配位子であることを示した。

