

## 《論文》

# ピリジン系配位子を持つウエルナー型錯体を用いる メタロセン(フェロセン、コバルトセン)の 高収率・新規合成法の開発

共生システム理工学研究科 (無機化学)

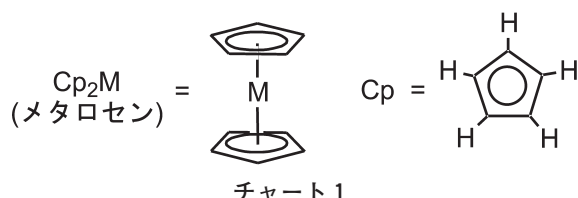
伊藤 翔平

共生システム理工学類 (物質・エネルギー学系)

猪俣 慎二

## 1 はじめに

フェロセンやコバルトセンのようないわゆるメタロセン化合物は、2つの平面五角形のシクロペンタジエニル (Cp) 配位子が金属を挟み込んだ構造を持つ物質であり、1950年代後半より大きく発展してきた有機金属化学における代表的な化合物の1つである (チャート1)。



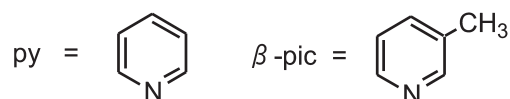
そのサンドイッチ型の構造や、高い揮発性、求電子置換反応を受けやすいなど、それ以前のウエルナー型錯体では見られない特異な性質を持つ化合物としてメタロセンは有名であり、それを知らない化学者はいないといってもよいであろう。多くのメタロセン化合物の中で、フェロセンやコバルトセンはとりわけその利用価値が高い。例えばフェロセンを硫酸で酸化することで得られるフェロセニウムイオン ( $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ )<sup>1a-c)</sup>は有機溶媒中で用いることができるすぐれた一電子酸化剤である。またコバルトセンは有機溶媒に可溶なすぐれた一電子還元剤である<sup>2)</sup>。

フェロセン、コバルトセンの合成は、実験化学講座等にも記述がある通り、出発物質として無水塩化鉄(II)、無水塩化コバルト(II)といった金属ハロゲン化物を用いるのがほとんどであり、その収率も極めて高いことが知られている。しかし、その合成法に対しては、不活性ガス下での物質の取り扱いが必要であったり、反応で用いる溶媒の精製や高価なガラス器具が必要で、誰にでも簡単に行える実験ではない。また、無水の金属ハロゲン化物は極めて吸湿性が高く、配位子の導入に用いるナトリウムシクロペンタジエニド (NaCp) も空気、湿気に敏感である。さらに、コ

バルトセンの合成では文献どおりに実験を行っても、原因は不明であるが、収率が数%まで低下してしまうことが多い。

我々はNaCpをテトラヒドロフラン (THF) を用いずにメシチレン中で合成し、それを用いて、Cp配位子を持つ  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Ni}$ 、 $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ 、 $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 、を合成することが可能であることを見出ししてきた<sup>3-6)</sup>。THFを使用しない理由は、反応終了時に廃棄物として回収される有害性のTHFを環境中に拡散させないことはもとより、THFが水とよく混ざり合う性質を持つので、河川等に流出した場合、回収が極めて困難になるからである。また、THFのようなエーテル系溶媒には過酸化物が含まれていることがあり、金属ナトリウムで乾燥後、過酸化物を十分に取り除かないまま蒸留を行うと、破裂事故を起こす例がよく見受けられ、危険である。

今回は吸湿性の金属ハロゲン化物ではなく、空気中でも取扱いやすいピリジン系配位子を持つウエルナー型錯体  $\text{M}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ ; py=ピリジン配位子) や、 $\text{Co}(\beta\text{-pic})_4(\text{NCS})_2$  ( $\beta\text{-pic}=\beta\text{-ピコリン配位子}$ ) を前駆体として用い<sup>7)</sup>、メシチレン中で合成したNaCpとの反応を行うことで、フェロセン、コバルトセンの収率向上と安全でより簡便な実験方法について検討した。なお、py配位子と $\beta\text{-pic}$ 配位子はチャート2に示す構造を持つ。



## 2 実験

## 2-1 試薬と測定装置

メシチレンおよびトルエンはナトリウム-ベンゾフェノンで乾燥後、蒸留したものを用いた。 $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ <sup>8,9)</sup>、 $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ <sup>8,9)</sup>、および  $\text{Co}(\beta\text{-pic})_4$

(NCS)<sub>2</sub><sup>10)</sup>は文献記載の方法で合成した。金属ナトリウムとジシクロペンタジエンは市販のものをそのまま用いた。

赤外吸収スペクトル(IR)は島津フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8500を用いて測定した。質量スペクトル(MS)はブルカー飛行時間型質量分析装置 micrOTOF-07を用い、測定モードは ESI 法、検出イオンの極性は正で測定した。<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMRスペクトルは、日本電子フーリエ変換核磁気共鳴装置 AL300 FT NMRを用いて測定した。

### 2-2 Fe(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>を用いるフェロセンの合成

窒素置換した100 mLの二口ナス型フラスコに、金属ナトリウム(0.509 g, 22 mmol)、ジシクロペンタジエン(3.0 mL, 22 mmol)、乾燥メシチレン(20 mL)を入れ、4時間加熱還流し、その後真空ポンプを用いることによりメシチレンを留去し、白色固体のナトリウムシクロペンタジエニドを調製した。ここに、Fe(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>(5.314 g, 10.88 mmol)、乾燥トルエン(30 mL)を加え、80°Cで2時間攪拌した。反応溶液はただちに黄褐色となり、橙色を経てしだいに橙褐色となった。その後、エバポレーターによって溶媒を留去し、茶色固体を得た。120°C、2~6 mmHgで30分昇華することによって、Cp<sub>2</sub>Feの橙色結晶を得た。収量1.938 g(収率96%)。

### 2-3 Co(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>を用いるコバルトセンの合成

2-2と同様にNaCpを調製し、ここにCo(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>(5.354 g, 10.89 mmol)、乾燥トルエン(30 mL)を加え、80°Cで2時間攪拌した。反応溶液はただちに赤褐色となり、のち茶色となった。その後、エバポレーターによって溶媒を留去し、灰色固体を得た。120°C、2~6 mmHgで1時間昇華することによって、Cp<sub>2</sub>Coの黒紫色結晶を得た。収量1.786 g(収率87%)。

### 2-4 Co(β-pic)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>を用いるコバルトセンの合成

2-2と同様にNaCpを調製し、ここにCo(β-pic)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>(5.966 g, 10.89 mmol)、乾燥トルエン(30 mL)を加え、80°Cで2時間攪拌した。反応溶液はただちに褐色となり、のち紫色となった。その後、エバポレーターによって溶媒を留去し、黒色固体を得た。120°C、2~6 mmHgで1時間昇華することによって、Cp<sub>2</sub>Coの黒紫色結晶を得た。収量1.561 g(収率76%)。

## 3 結果と考察

### 3-1 フェロセンの同定

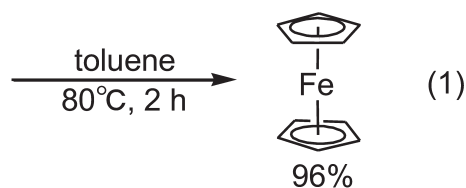
赤外吸収スペクトルにより、3094 cm<sup>-1</sup>にCp配位子のC-H伸縮、1407 cm<sup>-1</sup>にCp配位子のC=C伸縮、816 cm<sup>-1</sup>にCp配位子特有のC-H面外変角に帰属される吸収がそれぞれ観測された。質量スペクトルでは *m/z* = 186に分子イオンピークが観測された。<sup>1</sup>H NMRスペクトル(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)では、4.14 ppmにCp配位子上のプロトンに帰属できる1本の鋭いシグナルが観測された。<sup>13</sup>C NMRスペクトル(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)では、67.89 ppmにCp配位子の5員環炭素に帰属できる1本の鋭いシグナルが観測された。以上のデータより生成物がフェロセンと同定できた。

### 3-2 コバルトセンの同定

赤外吸収スペクトルにより、3105 cm<sup>-1</sup>にCp配位子のC-H伸縮、1415 cm<sup>-1</sup>にCp配位子のC=C伸縮、867 cm<sup>-1</sup>にCp配位子特有のC-H面外変角に帰属される吸収がそれぞれ観測された。質量スペクトルでは *m/z* = 189に分子イオンピークが観測された。以上のデータより生成物がコバルトセンと同定できた。

### 3-3 フェロセンの新規合成法と既知の合成法との比較

トルエン中でFe(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>とNaCpの反応を80°Cで2時間行い、溶媒を留去後、残渣を昇華させることでフェロセンが橙色結晶として96%という極めて高い収率で得られた(式1)。



これまでに知られているフェロセンの合成法と収率を表1に示す。

表1. 既知のフェロセン合成法と収率

合成法	収率 (%)	文献
1	FeCl <sub>2</sub> +2 NaCp	85-90 11
2 a	FeCl <sub>2</sub> +2 CpH+Et <sub>3</sub> NH	84-88 11
2 b	a)	66-71 12
2 c	a)	73-84 13
3	FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O+2 KCp	89-98 14
4	Fe(acac) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> +CpMgBr	定量的 15

a) 2 aと同じ方法で、収率のみ異なる。

この表のようにフェロセンの合成には、無水塩化鉄(II)を出発物質として用いるのが一般的である。

合成法1は、NaCpとの反応であり、少量の鉄粉存在下ジメトキシエタンやTHFを溶媒として用いる方法である。収率は85-90%であり、すぐれた方法である。この方法ではNaCpはジシクロペンタジエンをクラッキングして得られる単量体シクロペンタジエンを調製し、それと粉末状の金属ナトリウムとの反応で合成するが、いくつかの問題点がある。1つめはシクロペンタジエンは、室温で容易に二量化するため保存がきかず、単量体を得たらただちに使用しなければならない。2つめは粉末状の金属ナトリウムを作る必要があり、これはニクロム線を用いた攪拌装置で激しく攪拌する方法が一般的であるが、フラスコが割れることがしばしばおこり、極めて危険である。また溶媒として用いているジメトキシエタンやTHFは水と混ざり合うものであり、その廃棄には十分注意を払う必要がある。

一方、ジエチルアミンによりシクロペンタジエン中の1つの水素をプロトンとして引き抜くことでシクロペンタジエニルアニオンを発生させる方法(2 a, 2 b, 2 c)は、収率もかなりよく、NaCpを用いる方法よりは安全な方法で、シクロペンタジエンの二量化の問題はあるものの、安全の面からはすぐれた手法といえる。

合成法3は、カリウムシクロペンタジエニド(KCp)と塩化鉄(II)四水和物との反応であるが、塩化鉄(II)が無水である必要がないことは実験を容易にしている。また、通常は金属カリウムとシクロペンタジエンから合成するKCpを、水酸化カリウムとシクロペンタジエンから安全かつ簡便に合成していることも、方法2 a~2 cと同程度にメリットのあることといえる。

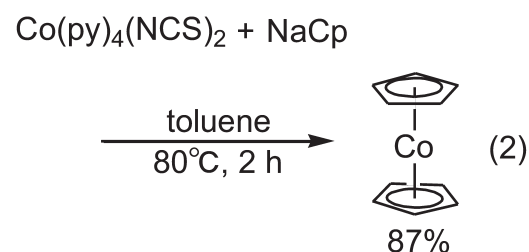
合成法4のFe(acac)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(acac=アセチルアセトナト配位子)とシクロペンタジエニル Grignard 試薬(CpMgBr)との反応では、フェロセンがほぼ定量的に

合成でき、すぐれた合成法である。しかし、CpMgBrの合成にはNaCpの合成と同じくらいの手間がかかる。

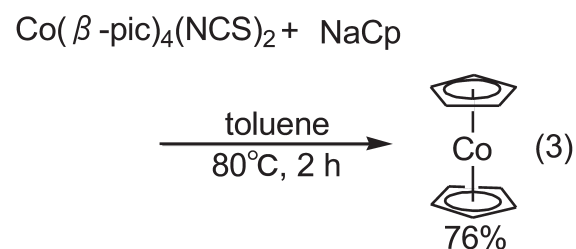
表1に示していない合成法として、鉄ペンタカルボニル、シュウ酸鉄、酸化鉄およびシクロペンタジエンとの反応、シクロペンタジエン、塩化水銀(II)および鉄粉との反応などが知られているが、残念ながらいずれも収率の記載がない<sup>16)</sup>。しかし、これらの合成法は鉄ペンタカルボニルや塩化水銀(II)などの毒性の高い試薬を使用しており、安全な方法とは言い難い。

### 3-4 コバルトセンの新規合成法と既知の合成法との比較

トルエン中でCo(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>とNaCpの反応を80°Cで2時間行い、溶媒を留去後、残渣を昇華させることでコバルトセンが黒紫色結晶として87%の高収率で得られた(式2)。



また、ピリジン配位子の代わりにβ-ピコリン配位子を持つCo(β-pic)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>を用いて式(2)と同様な反応を行ってもコバルトセンが黒紫色結晶として76%の収率で得られた(式3)。



これまで知られているコバルトセンの合成法を表2に示す。

表2. 既知のコバルトセン合成法と収率

合成法	収率 (%)	文献
1' a	NaCp+CoCl <sub>2</sub>	90 17
1' b	a)	76-85 18
1' c	a)	75-80 11
1' d	a)	~90 16
2'	NaCp+[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	90 19
3'	KCp+Co(SCN) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	70 20

a) 1' aと同じ方法で収率のみ異なる。

b) 液体アンモニアを溶媒として用いる。

この表のようにコバルトセンはNaCpまたはKCpを用いて合成する。NaCpを調製する際の問題点は3-3で述べたとおりである。1'aから1'dの合成法は前駆体として塩化コバルト(II)を用いており、収率もかなりよく、すぐれた方法である。しかし、塩化コバルト(II)は完全に無水にしなくてはならず、吸湿性も高いため、無水物を合成し、ただちに反応に用いなければならない。完全に無水状態でない場合、NaCpのロス招いてしまい、収率の低下につながる。

合成法2'の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ を用いる合成法も、収率がよく、すぐれたものといえる。しかし、この前駆錯体は非常に酸化されやすく、取り扱いにくいという欠点がある。

合成法3'の $\text{Co}(\text{SCN})_2$ を用いる合成法も $\text{Co}(\text{SCN})_2$ をベンゼンなどを用いて完全な無水物にせずにはならず、合成法は煩雑になり、液体アンモニアを溶媒として用いているので安全性を考慮する必要がある。

### 3-5 本研究のフェロセン、コバルトセンの合成法のメリット

本研究のフェロセン、コバルトセンの合成法には、いくつかの特徴がある。まずNaCpの合成である。THF等を用いず高沸点の溶媒であるメシチレン(沸点:165°C)を還流条件下でジシクロペンタジエンとナトリウムを反応させている。この温度では、ナトリウムは液化するので、反応速度を増加させることができ、また、ジシクロペンタジエンは熱分解し、ナトリウムと反応できるシクロペンタジエンに単量化し、その結果、NaCpが白色固体として生成する。この反応ではジシクロペンタジエンは必要量でよく、生成するNaCpを単離せずに続く反応に使用するのでNaCpの分解を十分抑えることができ、そのメリットは大きい。また、非吸湿性である前駆錯体 $\text{M}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ )を出発物質として用いることは、NaCpとの反応で、NaCpのロスをも最小限にとどめることを可能にしている。この錯体は極めて安定であり長期保存も可能である。金属ハロゲン化物は触媒作用を示し、シクロペンタジエンのポリマー化、オリゴマー化を起こしてしまう<sup>21)</sup>。それに比べ、この前駆錯体は金属の配位座が全て占められており、触媒作用を示しにくいという性質がある。さらに、NCS配位子は擬ハロゲン配位子としてNaCpと反応し、Cp配位子に置換可能であるという利点を持つ。また、反応終了後、生成物を反応容器から取り出さずに、反応容器(2口フラスコ、

昇華装置を取り付け可能なサイズの口を持つ)に昇華装置を直接取り付けることで、特に空気に対し不安定なコバルトセンをほとんど空気に触れさせることなく取り扱えるようにしたことも収率向上のために重要なことである。本手法はNaCpの調製に4時間、メタロセンの合成に2時間、昇華に1時間、その他の操作を合わせても1日でフェロセン、コバルトセンを合成可能である。また、必要なときに必要量の試薬を用い必要な量の錯体を合成できるというのもこの合成法の特徴である。一方、溶媒としてTHFなどを用いず、メシチレンやトルエンで目的物を合成できることも特徴であり、安全性や環境への配慮にも十分対応できるものといえる。

## 4 まとめ

今回は、吸湿性の金属ハロゲン化物ではなく、空気中でも取扱いやすいピリジン系配位子を持つウエルナー型鉄およびコバルト錯体を前駆体として用い、メシチレン中で合成したNaCpとの反応を行うことによって、フェロセン、コバルトセンを高収率で、安全かつ簡便な実験方法で合成することを可能とすることができた。本合成法の特徴を生かし、将来、学生実験への適用も可能であると期待できる。

### 参考文献

- (1) (a) Hendrickson, D.N.; Sohn, Y.S.; Gray, H.B. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1559. (b) Duggan, D.M.; Hendrickson, D.N. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 955. (c) Herrmann, W.A., Ed. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 8, P12; Georg Thieme Verlag Stuttgart: New York, 1997.
- (2) Connelly, N.G.; Geiger, W.E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- (3) 猪俣慎二, 照山真理, 共生のシステム Vol. 5, 自然共生・再生研究プロジェクト, 2007, 95.
- (4) 猪俣慎二, 篠田綾, 沢田繁信, 村田由香里, 共生のシステム Vol. 6, 自然共生・再生研究プロジェクト, 2008, 88.
- (5) 猪俣慎二, 小川澄子, 久道望, 村田由香里, 共生のシステム Vol. 7, 自然共生・再生研究プロジェクト, 2009, 72.
- (6) 猪俣慎二, 伊藤翔平, 共生のシステム Vol. 10, 自然共生・再生研究プロジェクト, 2010, 83.
- (7) Katz, T.J.; Acton, N.; Martin, G. *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1973**, 95, 2934. (この文献では2つの Cp 配位子がアルキル鎖で結ばれているメタロセン類の合成に  $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  が用いられている。しかし、生成物の単離には至っていない。)
- (8) Kanffman, G.B.; Albers, R.A.; Harlan, F.L. *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 251.
- (9) Grossmann, H.; Hünsler, F.Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1905**, 46, 361.
- (10) Darby, W.L.; Vallarino, L.M. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 48, 215.
- (11) Wilkinson, G.; Cotton, F.A.; Birmingham, J.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 95.
- (12) Herrmann, W.A., Ed. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 8, P10; Georg Thieme Verlag Stuttgart: New York, 1997.
- (13) 日本化学会編, 第5版 実験化学講座, 21巻, P 199, 丸善, 2004年.
- (14) Jolly, W.L. *Inorg. Synth.* **1968**, 11, 120.
- (15) Wilkinson, G.; Pauson, P.L.; Cotton, F.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1970.
- (16) King, R.B., *Organometallic Syntheses*, Academic Press, New York, 1965, Vol 1, P70.
- (17) 日本化学会編, 第5版 実験化学講座, 21巻, P 240, 丸善, 2004年.
- (18) Herrmann, W.A., Ed. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 8, P13; Georg Thieme Verlag Stuttgart: New York, 1997.
- (19) Cordes, J.F. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 3084.
- (20) Fischer, E.O.; Jira, R.Z. *Naturforsch.* **1953**, 8b, 327.
- (21) Zhang, Y.; Mu, Y. *Organometallics* **2006**, 25, 631.