

学位論文題名

ジルコニウム-ケイ素結合の有機合成への利用

- ジルコニウム-シレン錯体の生成及びその反応性の検討 -

学位論文内容の要旨

近年、人類は周期表上のあらゆる原子の特性を利用して有機化学を進化させてきた。そのような背景のなか、13属から17属の典型原子のうち主に第3周期以降の原子は約20種あるが、これらの原子同士の結合、遷移金属との結合、およびアルカリ金属類との結合を持つインターエレメント化合物が注目されている。これらの化合物は従来の有機化学の知見、常識を凌駕する多様な反応性を示すことが期待されている。その中でも金属-金属結合を有するバイメタリックな化合物は、不飽和化合物が挿入することにより1,2-ジメタル化合物を与える可能性がある。この化合物には異なる炭素-金属結合があるために、さらに異なる炭素-炭素結合等へと変換できる可能性がある。このように従来の有機化学にインターエレメント化合物を利用すると新しい反応を開発できる可能性がある。その中でも著者はZr-Si結合を持つ化合物に注目した。当研究室では Cp_2ZrCl_2 存在下アルキンにシリルリチウムを作用させるとアルキン上の置換基の違いによってビニルシラン、アリルシランが得られることを見いだしている。今回この反応に興味を持ち反応条件の検討、及び機構の解明、さらにこの反応で形成されるシラジルコナシクロペンテンの反応性を検討した。

1. ジルコニウム-ケイ素結合を持つ化合物の反応性

1-1. ジアリーラルアルキンとの反応についての検討

ジフェニルアセチレンと Cp_2ZrCl_2 、 $Me_2PhSiLi$ を反応させ、加水分解するとアルキンに対して Me_2PhSi 基とHがsyn付加したビニルシランが得られた。この反応の反応条件を検討した結果、 Cp_2ZrCl_2 に対して2当量の $Me_2PhSiLi$ を用いるとビニルシランの収率が向上することを見いだした。試薬を過剰に用いることにより、収率は82%まで向上した。反応混合物を重水で加水分解すると、ビニル位とケイ素上のメチル基が重水素化されたビニルシランが得られたことから、これらの位置に Cp_2Zr との結合が存在していたと考えられる。つまり反応中間体にシラジルコナシクロペンテンが生成していることがわかった。このシラジルコナシクロペンテンはアルキンとジルコニウム-シレン錯体の反応生成物と考えられる。 Cp_2ZrCl_2 と2当量の $Me_2PhSiLi$ が反応し、 $Cp_2Zr(SiMe_2Ph)_2$ が生成する。このものから β 水素が引き抜かれ、 Cp_2Zr とシレン $MePhSiCH_2$ が生成し、ジルコニウム-シレン錯体を形成したと考えることができる。ジルコニウム-シレン錯体のジルコニウム-ケイ素結合とアルキンが反応することにより、シラジルコナシクロペンテンが形成されたと考えられる。さらにベンゼン環のパラ位に、メトキシ基、メチル基、トリフルオロメチル基を導入したジフェニルアセチレンでも反応は問題なく進行した。

1-2. ジアルキルアルキンとの反応についての検討

一方アルキン上の置換基がアルキル基である3-ヘキシンを用いたところ、アルキンに対して $MePhHSiCH_2$ 基とHがsyn付加したアリルシランが最高で41%の収率で得られた。またアルキ

ル鎖が長い 4-オクチンを用いると収率は減少した。反応混合物を重水で加水分解すると、ビニル位とケイ素上が重水素化されたアリルシランが得られた。本結果より反応中間体にシラジルコナシクロペンテンが生成していることがわかった。この場合先のジアリールアルキンの場合とは異なり、ジルコニウム-シレン錯体のジルコニウム-炭素結合とアルキンが反応していることが明らかになった。

1-3. NMR 実験

NMR チューブに Cp_2ZrCl_2 とジメトキシフェニルアセチレンを入れ THF- d_6 に溶解し、-78 度で $Me_2PhSiLi$ を加え、室温に昇温して NMR を測定した。昇温して7分後には Cp 由来と思われるピークで 6.30、6.17、5.07 ppm のピークが観測された。4.42 ppm に現れたピークは Me_2PhSiH であることが標品と比較することによって確認された。5.07 ppm のピークは時間と共に減少していき、4時間後には消失したが、6.30、6.17 ppm のピークは4時間後も存在していた。反応混合物を後処理したところ、ビニルシランが 69%の収率で得られた。ビニルシランが得られたという事実は、6.30、6.17 ppm のピークがシラジルコナシクロペンテンの Cp のピークであることを示している。それ故 5.07 ppm のピークは恐らくジルコニウム-シレン錯体の Cp のピークと考えられる。

2. シラジルコナシクロペンテンの反応性の検討

2-1. イソニトリル挿入反応の検討

シラジルコナシクロペンテンの THF 溶液に *tert*-ブチルイソニトリルを加え一晩攪拌し、HCl- Et_2O で処理したところ、ジルコニウム-イミン錯体が得られた。これは生成したシラジルコナシクロペンテンに対してイソニトリルがジルコニウム- sp^3 炭素に挿入したことを示している。ベンゼン環のパラ位にトリフルオロメチル基を導入したジフェニルアセチレンを用いたところ、ジルコニウム-イミン錯体が結晶化したのでX線結晶構造解析を行った。炭素-ジルコニウム、窒素-ジルコニウム結合の距離はほぼ同じで、窒素がジルコニウムに強く配位していることがわかった。この反応を NMR で観測したところ、イソニトリルを加えるとシラジルコナシクロペンテンのピークは消失し、新たに 5.51、5.49 ppm のピークが出現した。これがイミノシラジルコナシクロヘキセンの Cp のピークと考えられる。反応混合物に無水 HCl- Et_2O を加えると、新たに 5.75、5.54 ppm のピークが出現した。これはジルコニウム-イミン錯体の Cp のピークと一致した。6員環ジルコナサイクルはこれまであまり報告されておらず、今回のイミノシラジルコナシクロヘキセンの形成は興味を持たれる。

2-2. 一酸化炭素挿入反応の検討

シラジルコナシクロペンテンの THF 溶液を一酸化炭素雰囲気下、室温で一晩攪拌し加水分解したところ、アシルシランが得られた。これは一酸化炭素がシラジルコナシクロペンテンに挿入し、その後酸素のジルコニウムへの強い配位のため転移が起こった結果と考えられる。イソニトリルと一酸化炭素の違いで異なる化合物が得られたが、これは窒素と酸素のジルコニウムへの配位力の違いと考えられ興味を持たれる。

2-3. トランスメタル化の検討

ジルコニウムから銅へのトランスメタル化はこれまで数多く報告されており、この反応を利用すればシラジルコナシクロペンテンのビニル位とケイ素上のメチル基に炭素-炭素結合を形成できる可能性がある。シラジルコナシクロペンテンに対し、塩化銅、塩化アリルを加え反応させたところ、ビニル位とケイ素上のメチル基がアリル化された化合物が収率良く得られてきた。この化合物は末端オレフィンを2個持つため、オレフィンメタセシスが進行するなら、8員環化合物を与える可能性を持っている。メタセシスに有効なルテニウムカルベン錯体を用いて反応を検討したところ、高収率でケイ素を含む8員環化合物が得られた。この化合物は通常の合成反応では合成が困難と考えられるが、2工程で収率良く合成できる事が明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 森 美和子
副 査 教 授 高 橋 保
副 査 教 授 橋 本 俊 一
副 査 教 授 佐 藤 美 洋

学 位 論 文 題 名

ジルコニウム-ケイ素結合の有機合成への利用

—ジルコニウム-シレン錯体の生成及びその反応性の検討—

2月10日黒田慎二から提出された学位論文審査会が開かれ表記題名の論文審査がおこなわれた。彼の研究内容は以下のとおりである。

近年、人類は周期表上のあらゆる原子の特性を利用して有機化学を進化させてきた。彼は、Zr-Si 結合を持つ化合物について研究を行った。。

1. ジルコニウム-ケイ素結合を持つ化合物の反応性

1-1. ジアリーラルアルキンとの反応についての検討

ジフェニルアセチレンと Cp_2ZrCl_2 、 Me_2PhSiLi を反応させ、加水分解するとアルキンに対して Me_2PhSi 基と H が syn 付加したビニルシランが得られた。この反応の反応条件を検討した結果、 Cp_2ZrCl_2 に対して2当量の Me_2PhSiLi を用いるとビニルシランの収率が向上することを見いだした。反応混合物を重水で加水分解すると、ビニル位とケイ素上のメチル基が重水素化されたビニルシランが得られた。恐らく反応中間体にシラジルコナシクロペンテンが生成していることがわかった。 Cp_2ZrCl_2 と2当量の Me_2PhSiLi が反応し、 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ が生成する。ここからβ水素が引き抜かれ、 Cp_2Zr とシレン MePhSiCH_2 が生成し、ジルコニウム-シレン錯体を形成したと考えることができる。ジルコニウム-シレン錯体のジルコニウム-ケイ素結合とアルキンが反応することにより、シラジルコナシクロペンテンが形成されたと考えられる。

1-2. ジアルキルアルキンとの反応についての検討

一方 3-ヘキシンを用いたところ、アリルシランが最高で41%の収率で得られた。反応混合物を重水で加水分解すると、ビニル位とケイ素上が重水

素化されたアリルシランが得られた。

本結果より反応中間体にシラジルコナシクロペンテンが生成していることがわかった。

1-3. NMR 実験

NMR チューブに Cp_2ZrCl_2 とジメトキシフェニルアセチレンを入れ THF- d_8 に溶解し、-78 度で $Me_2PhSiLi$ を加え、室温に昇温して NMR を測定した。種々検討を加えたところ、5.07 ppm のピークは恐らくジルコニウム-シレン錯体の Cp のピークであることがわかった。

シレンは非常に不安定な化合物であり、これまで殆ど単離されていない。ジルコニウム錯体として取り出し得たことは非常に興味をもたれる。

2. シラジルコナシクロペンテンの反応性の検討

生成したシラジルコナシクロペンテンの反応性につき以下のように検討を加えた。

2-1. イソニトリル挿入反応の検討

シラジルコナシクロペンテンの THF 溶液に *tert*-ブチルイソニトリルを加え一晩攪拌し、 $HCl-Et_2O$ で処理したところ、ジルコニウム-イミン錯体を得られた。パラ位にトリフルオロメチル基を導入したジフェニルアセチレンを用いたところ、ジルコニウム-イミン錯体が結晶化したので X 線結晶構造解析を行った。この反応を NMR で観測している。

2-2. 一酸化炭素挿入反応の検討

シラジルコナシクロペンテンの THF 溶液を一酸化炭素雰囲気下、室温で一晩攪拌し加水分解したところ、アリルシランが得られた。これは一酸化炭素がシラジルコナシクロペンテンに挿入し、その後酸素のジルコニウムへの強い配位のため転移が起こった結果と考えられる。

2-3. トランスメタル化の検討

シラジルコナシクロペンテンに対し、塩化銅、塩化アリルを加え反応させたところ、ビニル位とケイ素上のメチル基がアリル化された化合物が収率良く得られ。この化合物は末端オレフィンをもつため、ルテニウムカルベン錯体を用いて反応を検討したところ、高収率でケイ素を含む 8 員環化合物が得られた。

これらの結果は非常に新しい知見であり、すでにアメリカ化学会誌に掲載されている。学位審査会では充分北海道大学の博士の学位を得るに値する結果と判断した。