

## 学位論文題名

## ジルコノセン錯体と14族元素化合物の反応に関する研究

## 学位論文内容の要旨

## 1. はじめに

ジルコニウム錯体が有機合成に利用されはじめてから 30 年以上が経つが、特に最近 10 年前後での発展が著しく有機金属化学の分野で大きな位置を占めている。現在までにジルコニウムによる有機合成反応は数多く報告されており、その大部分は炭素-炭素結合生成による炭素骨格の構築反応である。これに対し炭素と同族の 14 族元素 (Si, Ge, Sn) 化合物がジルコニウム錯体を用いた合成反応の基質に利用されるようになったのは、1980 年代後半に報告されたヒドロシランの脱水素重合によるポリシラン合成からであるが、報告例は依然として少なく、また 14 族元素が関与するジルコニウム錯体の反応性についてもケイ素に関してはある程度知られているもののゲルマニウム、スズでは例が数少ない。このような背景から、筆者はジルコニウム錯体と 14 族元素化合物の新たな反応の開拓を目指し研究を行った。

## 2. ジルコノセン-エチレン錯体と 14 族元素化合物との反応

ジルコノセン触媒によるオレフィン類のヒドロシリル化の反応機構として、シリルヒドリド錯体を經由する後周期遷移金属の場合とは異なった、金属上でのオレフィンと水素-ケイ素単結合の酸化的カップリングの経路を筆者らは考えている。後者の経路は理論計算により可能性が示唆されているが、このような  $\sigma$ -カップリング型の反応の研究例がこれまでほとんど無いことから、このパターンの反応を量論反応として実験化学的に検証することを考えた。

エチレンとホスフィンが配位した低原子価ジルコノセン錯体  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)$  に種々の 14 族元素クロリド  $\text{ClER}_3$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) を反応させることで、ジルコニウムと 14 族元素がエチレン鎖で架橋された一連の錯体  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ER}_3)$  が生成することを見出し、これらの錯体は上述の  $\sigma$ -カップリング型の反応により生成している可能性が高いことを示した。さらに、得られたエチレン架橋錯体の反応性として、含 14 族元素置換基の部位の交換反応などの興味深い反応性や、単核エチレン架橋錯体からの複核エチレン架橋錯体  $(\text{Cp}_2\text{ZrSnPh}_3)_2 (\mu_2: \eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  の生成などを見出した。これらの実験結果より、特にジルコニウム-スズのエチレン架橋錯体  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnR}_3)$  においては  $\beta$  位の炭素-スズ結合が極めて切断されやすいことが明らかとなった。

## 3. ジルコナサイクルからの含 14 族元素複素環化合物の合成

以前に報告されているジルコナサイクルからの複素環化合物の直接合成法は、多くの典型元素化合物に適用可能な優れた方法であるが、含 14 族元素複素環化合物の合成に関しては収率や反応条件、基質の制限などに関していくつか問題点があった。これらの点を克服すべく検討を重ねたところ、スズ化合物については、反応系に塩化銅 (I) を添加することにより穏和な条件下、短時間で、またケイ素、ゲルマニウム化合物の合成ではジヨード化物を經由することによって、より一般的かつ高収率で、それぞれ反応が良好

に進行することを見出した。

触媒量または量論量の塩化銅(I)存在下、ジルコナシクロペンタン、 $\alpha$ -ペンテン、 $\alpha$ -ペンタジエンとスズハロゲン化物との反応が室温で進行し、ジルコニウムから銅、銅からスズと、二度のトランスメタル化を経て、対応するスタナサイクルが高収率で得られた。シラサイクルおよびゲルマサイクルについては、ジルコナサイクルをヨウ素で処理することによりジヨード体へと一旦誘導し、リチウム化した後に、シリルハライドまたはゲルミルハライドとの反応によって合成した。またこれらの方法を用いることでスピロ環型の化合物や、バイメタリックヘテロサイクルの合成も可能となり、ジルコナサイクルからの含14族元素五員環化合物の一般的合成法を確立した。

#### 4. ジルコノセン錯体を用いたシラン類のアルキル化反応での有機ハロゲン化物の添加による触媒サイクルの完成

2級グリニャール試薬を用いたヒドロシラン類のアルキル化において、ジルコノセン触媒およびジルコニウムの酸化剤としての役割を有する有機ハロゲン化物を添加することで、直鎖のアルキル基が導入されたアルキルシランが高収率で生成した。

1級のグリニャール試薬である $n$ -PrMgBrと $H_2SiPh_2$ はTHF中、室温で直接反応して $n$ -PrSiHPh<sub>2</sub>を与えるが、2級の $i$ -PrMgBrでは嵩高いために反応が全く起こらない。この系に触媒量の $Cp_2ZrCl_2$ とジルコニウムの酸化剤である有機ハロゲン化物を存在させて反応を行うと、 $i$ -Pr基の $n$ -Pr基への異性化を伴い、ヒドロシランがアルキル化された生成物 $n$ -PrSiHPh<sub>2</sub>が得られた。本反応では有機ハロゲン化物による低原子価ジルコニウムの酸化段階が明確に組み込まれており、1サイクルに2度のジルコニウムの酸化還元段階を含んだユニークな新規触媒サイクルの開発に成功した。

#### 5. ジルコノセン触媒を用いたスチレン類の高位置選択的ヒドロシリル化反応

ジルコノセン触媒による末端オレフィン類のヒドロシリル化反応では通常、末端側の炭素にケイ素が優先的に付加(1, 2-付加)して末端シランを与える。他の遷移金属触媒を用いたヒドロシリル化においても、ほとんどの場合に1, 2-付加が優先的に進行することが知られており、逆の選択性となる内部炭素へのケイ素の付加(2, 1-付加)が完全に進行する反応系はかなり限られている。筆者らはジルコノセンによるスチレン類の触媒的ヒドロシリル化において、わずかな反応条件の差によって、1, 2-付加型の反応が2, 1-付加へと、位置選択性が劇的に、かつ完全に逆転することを見出した。

THF溶媒中、触媒量の $Cp_2ZrCl_2$ に対して2当量以上の有機リチウム試薬を低温であらかじめ反応させておき、その後 $H_2SiPh_2$ およびスチレンを反応させることで2, 1-付加が進行し、内部シラン $PhCH(Ph_2HSi)CH_3$ が選択的に高収率で生成した。ヒドロシランが付加する位置選択性は、ジルコニウム錯体のシクロペンタジエニル基部位の嵩高さや有機リチウム試薬の当量数、反応温度などにより鋭敏に変化する。反応機構はまだ明らかではないが、反応系中で発生したLiHが反応に関与していることはほぼ間違いなく、またわずかな反応条件の差で選択性が劇的に変化することや、重水素を導入した $D_2SiPh_2$ を用いた系での実験結果の相違などから、2, 1-付加は1, 2-付加と異なる経路で反応が進行している可能性が高く、考えられる経路に関して議論を行った。

#### 6. まとめ

本研究ではジルコノセン錯体と14族元素化合物の反応に関して、これまでに知られていない新たな反応性を見出し、また新規触媒反応の開発にも成功した。本研究で得られた知見は、今後の有機金属化学および有機合成化学のさらなる発展に寄与するものと考ええる。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	高橋	保
副査	教授	森	美和子
副査	教授	橋本	俊一
副査	助教授	佐藤	美洋

## 学位論文題名

### ジルコノセン錯体と14族元素化合物の反応に関する研究

浦 康之君の学位論文は6章からなり、ジルコノセン錯体と14族元素化合物の反応に関する研究がまとめられている。第1章は序論で、研究を行うにあたり、その歴史的背景が述べられている。第2章以下が本論で、下記の内容が書かれている。

#### 第2章 ジルコノセン-エチレン錯体と14族元素化合物との反応

エチレンとホスフィンが配位した低原子価ジルコノセン錯体  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)$  に種々の14族元素クロリド  $\text{ClER}_3$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) を反応させることで、ジルコニウムと14族元素がエチレン鎖で架橋された一連の錯体  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ER}_3)$  が生成することを見出し、これらの錯体は $\sigma$ -カップリング型の反応により生成している可能性が高いことを示した。さらに、得られたエチレン架橋錯体の反応性として、含14族元素置換基の部位の交換反応などの興味深い反応性や、単核エチレン架橋錯体からの複核エチレン架橋錯体  $(\text{Cp}_2\text{ZrSnPh}_3)_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  の生成などを見出した。これらの実験結果より、特にジルコニウム-スズのエチレン架橋錯体  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnR}_3)$  においては $\beta$ 位の炭素-スズ結合が極めて切断されやすいことが明らかとなった。

#### 第3章 ジルコナサイクルからの含14族元素複素環化合物の合成

触媒量または量論量の塩化銅(I)存在下、ジルコナシクロペンタン、 $\alpha$ -ペンテン、 $\alpha$ -ペンタジエンとスズハロゲン化物との反応が室温で進行し、ジルコニウムから銅、銅からスズと、二度のトランスメタル化を経て、対応するスタナサイクルが高収率で得られた。シラサイクルおよびゲルマサイクルについては、ジルコナサイクルをヨウ素で処理することによりジヨード体へと一旦誘導し、リチウム化した後に、シリルハライドまたはゲルミルハライドとの反応によって合成した。またこれらの方法を用いることでスピロ環型の化合物や、バイメタリックヘテロサイクルの合成も可能となり、ジルコナサイクルからの含14族元素五員環化合物の一般的合成法を確立した。

#### 第4章 ジルコノセン錯体を用いたシラン類のアルキル化反応での有機ハロゲン化合物の添加による触媒サイクルの完成

2級グリニャール試薬を用いたヒドロシラン類のアルキル化において、ジルコノセン触媒およびジルコニウムの酸化剤としての役割を有する有機ハロゲン化合物を添加することで、直鎖のアルキル基が導入されたアルキルシランが高収率で生成した。

1級のグリニャール試薬である $n\text{-PrMgBr}$ と $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ はTHF中、室温で直接反応して $n\text{-PrSiHPh}_2$ を与えるが、2級の $i\text{-PrMgBr}$ では嵩高いために反応が全く起こらない。この系に触媒量の $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ とジルコニウムの酸化剤である有機ハロゲン化合物を存在させて反応を行うと、 $i\text{-Pr}$ 基の $n\text{-Pr}$ 基への異性化を伴い、ヒドロシランがアルキル化された生成物 $n\text{-PrSiHPh}_2$ が得られた。本反応では有機ハロゲン化合物による低原子価ジルコニウムの酸化段階が明確に組み込まれており、1サイクルに2度のジルコニウムの酸化還元段階を含んだユニークな新規触媒サイクルの開発に成功した。

#### 第5章 ジルコノセン触媒を用いたスチレン類の高位置選択的ヒドロシリル化反応

ジルコノセン触媒による末端オレフィン類のヒドロシリル化反応では通常、末端側の炭素にケイ素が優先的に付加(1,2-付加)して末端シランを与える。他の遷移金属触媒を用いたヒドロシリル化においても、ほとんどの場合に1,2-付加が優先的に進行することが知られており、逆の選択性となる内部炭素へのケイ素の付加(2,1-付加)が完全に進行する反応系はかなり限られている。筆者らはジルコノセンによるスチレン類の触媒的ヒドロシリル化において、わずかな反応条件の差によって、1,2-付加型の反応が2,1-付加へと、位置選択性が劇的に、かつ完全に逆転することを見出した。

THF溶媒中、触媒量の $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ に対して2当量以上の有機リチウム試薬を低温であらかじめ反応させておき、その後 $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ およびスチレンを反応させることで2,1-付加が進行し、内部シラン $\text{PhCH(Ph}_2\text{HSi)CH}_3$ が選択的に高収率で生成した。ヒドロシランが付加する位置選択性は、ジルコニウム錯体のシクロペンタジエニル基部位の嵩高さや有機リチウム試薬の当量数、反応温度などにより鋭敏に変化する。反応機構はまだ明らかではないが、反応系中で発生した $\text{LiH}$ が反応に関与していることはほぼ間違いなく、またわずかな反応条件の差で選択性が劇的に変化することや、重水素を導入した $\text{D}_2\text{SiPh}_2$ を用いた系での実験結果の相違などから、2,1-付加は1,2-付加と異なる経路で反応が進行している可能性が高く、考えられる経路に関して議論を行った。

第6章は全体のまとめが書かれている。

このように浦君の学位論文では、ジルコノセン錯体と14族元素化合物の反応に関して、これまでに知られていない新たな反応性を見出し、また新規触媒反応の開発にも成功している。本研究で得られた知見は、今後の有機金属化学および有機合成化学のさらなる発展に寄与するものと考えられる。その新規性、質、量とも博士の学位として十分であると判断された。