

## 学 位 論 文 題 名

## Reaction of Group 5 and 6 Metal Halides

(5 および 6 族の金属ハロゲン化物の反応)

## 学位論文内容の要旨

Transition metal compounds are very useful in organic synthesis. Many reactions have been developed using transition metals. However, the use of group 5 and 6 metals is still relatively limited. Therefore, I focused on the use of high-valent group 5 and 6 metal halides in this field.

**1. Cyclotrimerization of alkynes using  $\text{MoCl}_5$  with main group metals<sup>1</sup>**

First, I investigated the combination system of  $\text{MoCl}_5$  with main group metals. It is well known that alkynes react with  $\text{MoCl}_5$  to give polymers *via* metathesis reaction. During the course of my study on the reduction of  $\text{MoCl}_5$  by main group metals, I found that alkynes trimerized to give benzene derivatives. The yields of benzene derivatives were dependent on the reducing metals in the order of  $\text{Al} > \text{Sn} > \text{In} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Li}$ . Interestingly this order is closely parallel to the acidity order of the descendant Lewis acids,  $\text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{InCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{LiCl}$ .

Dimerization or trimerization of 1,7-octadiyne, the formation of bicyclic compounds of cross-trimerization of  $\alpha,\omega$ -diyne with another molecule alkyne suggests the trimerization of alkynes mediated by  $\text{MoCl}_5/\text{Al}$  can be explained by a stepwise cyclization presumably involving a molybdacyclopentadiene.

**2. Efficient cleavage of C-O bond of ethers by high-valent group 5 and 6 metal halides<sup>2,3</sup>**

Cleavage of the C-O bond of ethers is important transformation in organic synthesis. I found  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{NbCl}_5$  and  $\text{TaCl}_5$  were very efficient catalysts for acylative cleavage of the C-O bond of ethers. Compared with the well-known conventional Lewis acids catalysts such as  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  and  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MCl}_{5-6}$  showed better results in the reaction of dibutyl ether with benzoyl chloride. Various ethers can be selectively cleaved in high yields. Moreover, I found that the C-O bond cleavage reaction by using  $\text{MX}_{5-6}$  could proceed without acid chloride. This is in sharp contrast to the conventional mechanism involving the formation of a cationic species,  $\text{RCO}^+$ , produced by the reaction of the catalyst and acid chlorides.

### 3. Stoichiometric cleavage of the C-O bond of cyclic ethers and *in situ* eight-membered ring formation by the reaction of styrene oxide with MoCl<sub>5</sub>

Epoxides and other cyclic ethers are among the most versatile intermediates in organic synthesis. Most of the research was concentrated on the ring-opening reaction of epoxides and cyclic ethers by using Lewis acid leading to the formation of halohydrins. The present work revealed that different ratio of cyclic ether to MX<sub>5-6</sub> gave different product distribution. For example, when 1eq THF reacted with 1eq MoCl<sub>5</sub>, a sole product, dichlorobutane, was obtained in 88% yield. Interestingly, when the ratio of THF to MoCl<sub>5</sub> increased to 4:1, dichlorobutane remarkably decreased to 8% with increase of the dimerized compound up to 83% yield. Furthermore, when styrene oxide reacted with MX<sub>5-6</sub> in DCE, unexpected 8-membered ring compound 2,3,6,7-dibenzo-9-oxabicyclo[3,3,1]nona-2,6-diene was obtained. Interestingly, when the reaction was carried out in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, another 8-membered ring product, a tribenzobicyclo[3, 3, 2]decatene was obtained. Their structures were confirmed by single crystal X-ray analyses.

### 4. Aromatic C-H bond activation and catalytic H-D exchange reaction

#### 4-1. Aromatic C-H bond activation and coupling reaction

Transition metal catalyzed cross-coupling between organometallic species and aryl halides is a powerful synthetic tool for aryl-aryl C-C bond formation. I found that MoCl<sub>5</sub> could activate the aromatic C-H bond leading to *in situ* aryl-aryl C-C bond formation. For example, 1-methoxy-2-methylbenzene reacted with MoCl<sub>5</sub> at r.t. for 1h, 4,4'-dimethoxy-3,3'-dimethylbiphenyl was obtained in 72% yield with high selectivity. This method would obviate the preparation of precursors, ArX, organometallic species, which are frequently involved in conventional coupling events.

#### 4-2. Catalytic H-D exchange reaction of aromatic compounds

Interestingly, when the reaction of the styrene oxide with MX<sub>5-6</sub> was carried out in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, all the hydrogens of aromatic compounds were changed to deuterium. This result prompted me to investigate the H-D exchange reaction of naphthalene as a representative compound using various Lewis acids. I found that group 5 and 6 metal halides were very active for H-D exchange of aromatic compounds.

### Reference

1. R. Hara, Q. Guo and T. Takahashi, *Chem. Lett.* **2000**, 140
2. Q. Guo, T. Miyaji, G. Gao, R. Hara and T. Takahashi, *Chem. Comm.* **2001**, 1018
3. Q. Guo, T. Miyaji, R. Hara, B. Shen and T. Takahashi, *Tetrahedron*, in press.

# 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	中 島	誠

## 学 位 論 文 題 名

### Reaction of Group 5 and 6 Metal Halides

(5 および 6 族の金属ハロゲン化物の反応)

郭 巧霞さんの論文は5つの部分からなっている。はじめに序論として研究の背景についてまとめられている。各章の内容は下記のようになっている。

第1章には、モリブデン塩化物と典型金属の組み合わせによるアルキン類の環化3量化反応が述べられている。モリブデン塩化物はそれだけではアルキン類は3量化しないが、これに典型金属を組み合わせると収率よく3量化することを見い出した。とくにその時に収率が  $\text{Al} > \text{Sn} > \text{In} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Li}$  の順になっており、これはちょうど対応する典型金属塩化物のルイス酸性度の順に一致していることを見い出した。この一致はモリブデン塩化物と典型金属塩化物がなんらかの形で、活性種を形成していることを示唆していると考えている。また、塩化モリブデンとアルミニウムとの反応から4価のモリブデン塩化物誘導体を得られたが、4価のモリブデン化合物がアルキン類を3量化することを見い出した。さらに1, 7-オクタジインの環化反応から、3量化は段階的に進行していることがわかった。

第2章では、5族6族金属ハロゲン化物を用いた C-O 結合切断反応が述べられている。塩化モリブデン、塩化タングステン、塩化ニオブ、塩化タンタルは酸塩化物存在下、エーテル結合切断の活性な触媒となることを見い出した。これは従来ルイス酸触媒として知られている  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , などと比較して、より活性であることが分かった。量論反応より、エーテル結合は塩化モリブデンだけで切断できるため、従来のカチオン種の生成を含む反応機構とは異なる反応機構で進んでいることがわかり、新しい反応機構を提案した。

第3章ではスチレンオキシドと塩化モリブデンとの反応による8員環化合物の生成について述べている。通常スチレンオキシドとルイス酸との反応ではクロロヒドリン等が生成することがよく知られているが、8員環化合物が生成する反応はこれまでに知られていない。

第4章では前半に芳香族化合物の C-H 活性化とカップリング反応が述べら

れている。具体的には、1-メトキシ-2-メチルベンゼンは室温で塩化モリブデンと反応して1時間で4,4'-ジメトキシ-3,3'-ジメチルビフェニルが72%で得られた。この反応は高い選択性で進行する。本章の後半には芳香族化合物の触媒的 H-D 交換反応が述べられている。従来遷移金属を用いた触媒的な H-D 交換反応は数少なくあまり知られていない。そのような状況の元、郭さんはナフタレンを重ベンゼン中塩化モリブデン存在下反応攪拌すると、98%以上の D 化率で重水素化されたナフタレンを得ることに成功した。この反応は塩化モリブデンだけではなく、タングステンやニオブなどルイス酸性の他の金属塩化物でも進行することがわかった。

以上、郭巧霞さんは塩化モリブデンを中心とした5族および6族のハロゲン化物を用いて新しい触媒反応を開発することに成功しており、博士号の学位に十分な内容であると判断された。