

## 学 位 論 文 題 名

Reaction of zirconacyclopentadienes mediated  
or catalyzed by nickel or cobalt

(ニッケル又はコバルトを用いたジルコナシクロペンタジエンの反応)

## 学位論文内容の要旨

**Introduction**

Zirconacyclopentadienes have long been believed to be inert for further C-C bond formation. Since the first example of transmetalation of zirconacyclopentadiene to Cu, various C-C bond formation reactions of zirconacyclopentadiene have been investigated. Recently our group developed transmetalation to Ni for benzene formation. I believed that this method should be further developed. Then, it was decided to develop stoichiometric and catalytic reactions using Zr-Ni system. Furthermore, transmetalation from zirconacyclopentadiene to Co (III) was also examined.

**1 Transmetalation from zirconacyclopentadienes to Co (III)**

Chemistry of cobaltacyclopentadiene has been developed in 1970's. Considering versatile reactivity of cobaltacyclopentadiene, I attempted formation of it from zirconacyclopentadiene. Transmetalation of zirconacyclopentadiene to complex  $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$  proceeded in toluene. However, it afforded (cyclobutadiene)cyclopentadienyl cobalt (I) complex,  $\text{CpCo}(\text{C}_4\text{R}_4)$ .

**2 Novel cyclization reaction of zirconacyclopentadienes mediated by Ni (II)****2.1 Selective formation of iminopyridines from azazirconacyclopentadiene**

Although a lot of effort has been done on preparation of iminopyridine derivatives, there is a critical problem for the selective intermolecular coupling of two different alkynes with a carbodiimide. Selective preparation of iminopyridine from two different alkynes and a carbodiimide was achieved by a novel procedure in which an alkyne and a carbodiimide couple first to give an azazirconacycle followed by reaction with the second alkyne in the presence of 1 equiv. of  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . The origin of the regioselectivity comes from addition order of two different alkynes.

**2.2 Reaction of zirconacyclopentadienes with alkenes mediated by Ni (II)**

Reaction of zirconacyclopentadienes with alkenes mediated by Ni (II) complex was investigated. All of the reactions were carried out at rt in THF in the presence of

stoichiometric amount of  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  complex. Starting from zirconacyclopentadiene, 1,3-cyclopentadiene, penta- or tetra-substituted benzene derivatives could be obtained in moderate to good yields. More interestingly, when zirconacyclopentadiene reacted with an excess amount of maleic anhydride in the presence of a stoichiometric amount of Ni (II) in THF, Diels-Alder product in *endo*-form was obtained.

### **3 Reaction of zirconacyclopentadienes catalyzed by Ni complex**

While transmetalation from zirconacyclopentadiene to Ni (II) has been known for several years, no catalytic Zr-Ni system has been reported. In this topic, novel methods for the Ni-catalyzed reaction of zirconacyclopentadienes were developed by oxidizing Ni (0) generated *in situ* to Ni (II).

#### **3.1 Coupling of zirconacyclopentadiene with two alkynyl halides**

When a zirconacyclopentadiene reacted with 2.0 equiv of alkynyl halides in the presence of 10 mol% of  $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$ , alkynylbenzene was formed. In this reaction, two molecules of alkynyl halide were introduced into the product. Simultaneously, alkynyl halides acted as oxidant to oxidize Ni (0) to Ni (II) and then catalytic cycle could be developed.

#### **3.2 Penta-substituted benzene formation from zirconacyclopentadienes and allyl halide**

Allyl halide was also checked for the catalytic reaction. The reaction of a zirconacyclopentadiene with 2.0 equiv allyl chloride gave benzene derivatives. When DCl was used for quenching the reaction mixture, deturated compound was formed in 88% D incorporation on methyl position ( $\text{R} = \text{Et}$ ). When 1.0 equiv of allyl chloride was added, only 44 % of the desired product was obtained. In this reaction, reactant was acted as not only providing carbon source, but also as oxidant making the reaction catalytic.

#### **3.3 Selective benzene formation catalyzed by Ni in the presence of $\text{CH}_2\text{Br}_2$**

It was found that  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  was the best oxidant for reaction of tetraethylzirconacyclopentadiene and 4-octyne using  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  catalyst in THF at rt. Compared with  $\text{NiCl}_2(\text{DPPE})$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{DPPM})$ , and  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  gave the best result.  $\text{Ni}(\text{COD})_2/2\text{PPh}_3$  showed similar reactivity as  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ . In all cases, no homo-coupling compounds of the third alkyne were observed. When  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  oxidizes Ni (0) to Ni (II), itself was turned into ethylene, which was confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR. The feature of this catalytic reaction is that oxidant and reactant is different from each other.

#### **3.4 Catalytic formation 6-acryl-1,3-cyclohexadiene from zirconacyclopentadiene**

It is interesting if nickel can catalyze a reaction of a zirconacyclopentadiene with an alkene. The reaction of a zirconacyclopentadiene with norbornene was checked first, but no catalytic reaction could occur using Ni- $\text{CH}_2\text{Br}_2$  system. Then vinyl ketone was examined. It was found that a cyclic compound was provided from the reaction of a vinyl ketone with a zirconacyclopentadiene catalyzed by Ni- $\text{CH}_2\text{Br}_2$  system. Besides  $\text{PPh}_3$ , *dpbp*, *rac*-binap, DPEphos and 2-phenyl-2-imidazoline were also effective as ligand. However, *dppb* was not effective. It is also found that  $\text{TMSCl}$ , instead of  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , could make the same reactions catalytic. In this case, no phosphine ligand was needed.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 保  
副 査 教 授 橋 本 俊 一  
副 査 教 授 森 美和子  
副 査 助 教 授 小 笠 原 正 道

## 学 位 論 文 題 名

### Reaction of zirconacyclopentadienes mediated or catalyzed by nickel or cobalt

(ニッケル又はコバルトを用いたジルコナシクロペンタジエンの反応)

王輝さんの、"Reaction of zirconacyclopentadienes mediated or catalyzed by nickel or cobalt" (ニッケル又はコバルトを用いたジルコナシクロペンタジエンの反応) と題された博士論文は、全4章からなり、ジルコニウムから、ニッケルおよびコバルトへのトランスメタル化を軸とした新規合成反応について述べられている。

序章では、本論文の内容の背景について述べられている。従来、ジルコナシクロペンタジエンは反応性に乏しい化合物と考えられていたが、近年、これが種々の金属へのトランスメタル化を経ることによって、幅広い合成反応へと適用できることが分かっている。これに対し、王さんは、ジルコニウムからニッケルおよびコバルトへのトランスメタル化反応に着目し、これらをさらに合成反応として価値のあるものへと展開することを目的として研究を行った。

第1章では、ジルコニウムからコバルトへのトランスメタル化反応について述べられている。ジルコナシクロペンタジエンと  $\text{CpCoI}_2(\text{PPh}_3)_2$  とを反応させると、ジルコニウムからコバルトへのトランスメタル化により、対応するコバルタシクロペンタジエン誘導体が発生する。これはさらに熱異性化をともなって、シクロプタジエン-コバルト錯体が生成することを見いだした。さらに、この錯体のX線結晶構造解析を行い、その構造について議論している。

第2章では、2価ニッケル錯体を用いたジルコナシクロペンタジエンと不飽和化合物との新規環化付加反応について述べられている。量論量の2価ニッケル錯体存在下、ジルコナシクロペンタジエンとカルボジイミドとの環化付加反応によって、対応するイミノピリジン誘導体が見いだされている。この反応の興味深い点は、2種類のアルキンとカルボジイミドとを高選択的にカップリングさせることができることで、可能な複数の異性体中から1つの異性体だけを、良好な収率で合成することができる。さらに、基質を加える順番を変えることによって、異なる異性体をつくり分けることにも成功している。

一方、量論量の2価ニッケル錯体存在下でのジルコナシクロペンタジエンと  $\alpha$ 、

$\beta$ -不飽和カルボニル化合物との反応では、 $C=C$ 結合部分で環化反応が進行し、対応する1, 3-シクロヘキサジエン誘導体が生成した。また、ブromoエチレン、およびアリルハライドとの反応からは、それぞれ対応する4置換、および5置換ベンゼン誘導体が良好な収率で生成することを見いだしている。マレイン酸無水物との反応では、Diels-Alder 付加体が得られた。このように、用いる基質のタイプによって、生成物が大きく変化するのは、大変興味深い。

第3章では、触媒量のニッケル錯体を用いた、ジルコナシクロペンタジエンと不飽和化合物との環化反応について述べられている。触媒量の2価ニッケル錯体により、ジルコナシクロペンタジエンと2当量のアルキニルハライドとの反応が速やかに進行して、対応するアルキニルベンゼン誘導体が生成することを見いだした。ここで重要なのは、アルキニルハライドが、反応系中で生成する0価ニッケルを2価へと酸化できる点であり、これによって触媒サイクルが完成する。また、アルキニルハライドの代わりにアリルハライドを用いても、触媒量のニッケル錯体存在下で反応が進行して、対応するベンゼン誘導体が生成した。

ジルコナシクロペンタジエンとアルキンおよびアルケンとの環化付加反応が、ジブromometanを酸化剤に用いることで、触媒量のニッケル錯体によって効率的に進行することを見いだした。従来この反応は、量論量のニッケル錯体を必要としていたが、それを触媒量へと減らすことに成功した点は非常に興味深い。また、反応機構に関する考察も行い、ジブromometanが0価ニッケルを2価に酸化したのち、2量化してエチレンに変換されていることを確認している。さらに、クロロトリメチルシラン酸化剤とした場合には、ホスフィン配位子を持たないニッケル錯体でも反応が進行することを見いだしている。

以上のように、王さんの研究では、トランスメタル化を経由するジルコナシクロペンタジエンの反応における、興味深い知見が見いだされており、博士の学位に十分値するものと判断した。