

学位論文題名

ジルコノセン錯体と一酸化炭素および
カルボニル化合物との反応

学位論文内容の要旨

1. はじめに

遷移金属錯体と一酸化炭素との反応は、学問的にも工業的にも重要である。特にメタラサイクルと一酸化炭素との反応は、環状カルボニル化合物の生成が期待できるため、大変興味深い。これまでメタラサイクルと一酸化炭素との反応では、メタラシクロペンタン、ペンテンあるいはペンタジエンといった、5員環と一酸化炭素との反応は数多く見られ、また4員環の例もいくつか報告されているが、3員環の反応はその例がない。しかしながら、3員環メタラサイクルに CO が1分子挿入すると、反応性の高い4員環環状化合物が生成し、さらに反応する可能性がある。そこで、遷移金属として、ジルコニウムを選択し、ジルコニウムを含む3員環化合物と一酸化炭素およびその等電子体のイソニトリルとの反応を試みた。また、ジルコノセン錯体とカルボニル化合物との新規反応についても検討を行った。

2. ジルコノセン-アルキン錯体と一酸化炭素との反応

ジルコノセン-アルキン錯体はジルコナシクロプロペンと等価であると考えられることから、まず、一酸化炭素との反応を検討する基質として選択した。反応は、THF 中、 $Cp_2Zr(n-Bu)_2$ にホスフィン等の配位子、種々のアルキンを順次加え、系中でジルコノセン-アルキン錯体を調製した。ここに CO を常圧で導入し、酸処理した。その結果、アルキンの置換基が Ph や TMS 基の場合、反応は進行しなかったが、アルキル基の場合には、4-ヒドロキシ-2-シクロブテノンが得られた。なお、反応機構は以下のように考えている。まずジルコノセン-アルキン錯体に CO が1分子挿入して、4員環が生成する。この反応性が高いことから、2分子目の CO が反応し、転位によって、オキサジルコナシクロプロパンを形成する。この酸処理によって、4-ヒドロキシ-2-シクロブテノンが得られた。本反応は、アルキン錯体と CO を用いたダブルカルボニル化の新規反応である。

3. ジルコノセンジアルキル錯体と一酸化炭素との反応

次にジルコノセン-アルケン錯体について同様の反応条件にて検討を行ったが、反応は全く進行しなかった。これは、ホスフィンの配位により、CO の挿入が阻害されたものと考えられたので、配位子のない錯体を試みた。低温で調製される $Cp_2Zr(n-Bu)_2$ は、室温でジルコノセン-ブテン錯体となることが知られているので、これを用い、反応を行った。THF 中、 $-78^\circ C$ で $Cp_2Zr(n-Bu)_2$ を調製し、ここに CO を反応させながら室温に戻した。結果は予想とは異なり、 α -ヒドロキシアルデヒドが生成した。リチウム試薬だけでなく、種々のグリニャール試薬を用いたときにも反応は進行した。推定される反応機構は以下の通りである。まず、ジルコノセンジアルキルに CO が1分子挿入した後、オキサジルコナシクロプロパンへと変換される。ここにもう1分子の CO が挿入し、オキサジルコナシクロブタンを形成し、酸処理によって、 α -ヒドロキシアルデヒドが得られたと推定される。本反応は、CO の挿入により3員環を形成し、

このオキサジルコナシクロプロパンが CO と反応して4員環となっている。この点から、本反応は、オキサジルコナシクロプロパンと CO との新規反応であると言える。

4. ジルコノセンジアルキル錯体とイソニトリルとの反応

次に、ジルコノセンジアルキル錯体とイソニトリルを用いても同様に検討を行った。まず、 $\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-Bu})_2$ を用い、CO の代わりに $t\text{-BuNC}$ を反応させたところ、イソニトリルが1分子挿入したジルコノセン錯体が生成した。この溶液を塩酸で処理したところ、得られた化合物は、Zr に結合した Bu 基が Cl に置き換わったジルコノセン-イミン錯体であった。種々のリチウムおよびグリニャール試薬を用いて反応を検討した結果、いずれの場合も収率よく錯体が得られた。X線構造解析の結果から、イミノ基がジルコニウムに配位していることが明らかになった。これまで β -水素を持たないジルコノセン錯体へのイソニトリルの挿入反応による錯体は報告があるが、鎖状のジアルキルジルコノセン錯体を用いた反応は、 β 位の水素の引き抜き反応との競争となるため、興味ある点ではあったが、今まで報告例はなかった。本反応では、ジルコニウムが β -水素引き抜きを行うより早くイソニトリルの挿入が起こることを明らかにし、また、生成する錯体のジルコニウム-イミノ結合は、酸処理でも開裂しないほど窒素が強く配位していた。

5. ジルコナシクロペンタジエンと一酸化炭素との反応

5員環のジルコナシクロペンタジエンと一酸化炭素との反応においては、ジルコナシクロペンタン、ジルコナシクロペンテンが対応する環状カルボニル化合物を与えるのに対し、ジルコナシクロペンタジエンは長い間、一酸化炭素に対して反応不活性であると信じられてきた。しかし、この反応の再検討を行なった結果、アルキル基を有するジルコナシクロペンタジエンであれば、反応は室温で進行し、酸処理によってシクロペンテノン誘導体を与えることを見出した。種々のジルコナシクロペンタジエンを用い、検討を行った結果、鎖状アルキルのみでなく、ジルコナインデンを用いても反応は進行した

6. ジルコニウムを用いたフェニルケトンおよびアセチレン類からのインデン誘導体合成

フェニル置換アリルアルコールが酸触媒により閉環し、インデン誘導体を与える反応は知られていたが、これまで報告されたものは、アリルアルコールの合成法に制限があり、一般性の低いものであった。そこで、ジルコノセン錯体を用い、アルキンとケトンから合成できるオキサジルコナシクロペンテンが、加水分解によりアリルアルコールを生じる反応を利用することを考えた。ケトンとしてフェニルケトンを用いることにより、加水分解によりフェニル置換アリルアルコールが生成する。これが系中の酸触媒により閉環反応が起こり、その結果、多置換インデン誘導体を高収率で得ることに成功した。種々のフェニルケトンを用いても反応は進行した。また、複素環を有するものを基質として用いた場合にも反応は進行した。また、フェニル基を有する1,3-ブタジエンが酸触媒によって、同様の閉環反応が起こり、インデンを生成することは報告されていた。そこで、フェニル基を有するジルコナシクロペンタジエンを合成し、過剰の酸を加えてみたところ、予想通り、加水分解で1,3-ブタジエンが生成すると同時に系中の酸触媒により、インデン誘導体が合成できることを見出した

7. まとめ

- 1) ジルコノセン-アルキン錯体と一酸化炭素との反応により、4-ヒドロキシ-2-シクロブテノンが得られることを見いだした。
- 2) ジルコノセンジアルキル錯体と一酸化炭素との反応によりダブルカルボニル化が起こり酸処理により、 α -ヒドロキシアルデヒドが生成することを見いだした。
- 3) ジルコノセンジアルキル錯体とイソニトリルとの反応により、安定なイミノ錯体を得ることに成功した。
- 4) ジルコナシクロペンタジエンと一酸化炭素との反応において、室温で反応させた場合、シクロペンテノンが得られることを見いだした。
- 5) ジルコノセン錯体を利用した多置換インデン誘導体合成法を確立した。

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 助 教 授 小 笠 原 正 道
副 査 助 教 授 中 島 誠

学 位 論 文 題 名

ジルコノセン錯体と一酸化炭素および カルボニル化合物との反応

萬（三刀）静恵さんの“ジルコノセン錯体と一酸化炭素およびカルボニル化合物との反応”と題された博士論文は、全6章からなり、ジルコノセン錯体と一酸化炭素およびカルボニル化合物を用いた新規合成反応について述べられている。

第一章では、本論文の内容の背景について述べられている。遷移金属錯体と一酸化炭素との反応は、学問的にも工業的にも重要である。特にメタラサイクルと一酸化炭素との反応は、環状カルボニル化合物の生成が期待できるため大変興味深い。これまでメタラサイクルと一酸化炭素との反応では、メタルを含む5員環の反応は数多く見られ、また4員環の例もいくつか報告されているが、3員環と一酸化炭素との反応はその例がない。これに対し三刀さんは、遷移金属としてジルコニウムを選択し、ジルコニウムを含む3員環化合物と一酸化炭素との反応開発を目的とし、研究を行った。また、5員環のジルコノセン錯体とカルボニル化合物との新規反応に関しても研究を行った。

第二章では、ジルコノセン-アルキン錯体と一酸化炭素との反応について述べられている。ジルコノセン-アルキン錯体に一酸化炭素を室温で反応させ、酸処理することによって、4-ヒドロキシ-2-シクロブテノンが得られることを見いだしている。この反応は、アルキンのダブルカルボニル化を経由する反応であり、アルキン錯体と一酸化炭素との選択的反応の最初の例となる。

第三章では、ジルコノセンジアルキル錯体と一酸化炭素およびイソシアニドとの反応について述べられている。ジルコノセンジアルキル錯体と一酸化炭素との反応により α -ヒドロキシアルデヒドを与えることを見いだした。

同様にジルコノセンジアルキル錯体と *t*-BuNC を室温で反応させると、イソシアニドが1分子挿入したイミノジルコノセン錯体が生成する。さらにこの錯体のX線構造解析を行っている。これまで β -水素を持たないジルコノセン錯体へのイソシアニド

の挿入反応による錯体は報告があるが、鎖状のジアルキルジルコノセン錯体を用いた反応は、 β 位の水素の引き抜き反応との競争となるため興味ある点ではあったが、詳細な検討は行われていなかった。本反応では、ジルコニウムが β -水素引き抜きを行うより早くイソシアニドの挿入が起こることを明らかにしている。また、この錯体を塩酸で処理したところ、得られる化合物はZrに結合したアルキル基がClに置き換わったイミノジルコノセン錯体であり、その構造に関して議論している。

第四章では、ジルコナシクロペンタジエンとカルボニル化合物との反応について述べている。ジルコナサイクルと一酸化炭素との反応においては、ジルコナシクロペンタンおよびペンテンが対応する環状カルボニル化合物を与えることは知られていた。ジルコナシクロペンタジエンについては、長い間反応不活性であると信じられていたが、三刀さんはこの反応の再検討を行った結果、アルキル基を有するジルコナシクロペンタジエンであれば反応は室温で進行し、酸処理によってシクロペンテノン誘導体を与えることを見いだした。また、一酸化炭素の代わりに $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を用いた場合には、2種の異性体の混合物ではあるが、シクロペンテノンが得られることも見いだしている。

第五章では、ジルコナサイクルを経由する新規インデン合成法について述べられている。ジルコノセン錯体を用い、アルキンとフェニルケトンから生ずるオキサジルコナシクロペンテンを、加水分解と同時に酸触媒によって閉環させることによって、多置換インデン誘導体が高収率で得られることを見いだした。また同様に、フェニル基を有するジルコナシクロペンタジエンを合成し、加水分解により1,3-ブタジエンが生成すると同時に系中の酸触媒によりインデン誘導体が合成できることを見出している。

第六章では、ジルコナサイクルとアルデヒドおよびケトンを用いる反応について述べられている。種々のオキサジルコナシクロペンテンについてプロパルギルハライドとの反応を塩化銅の存在下、検討を行っている。その結果、用いる基質によりアレン化合物あるいはケトブタジエンを作り分けることができることを見いだしている。また、ジルコナシクロペンテンとベンゾフェノンを用い、アルキンの異性化によるアレンの合成に成功している。

以上のように、三刀さんの研究では、ジルコノセン錯体と一酸化炭素およびカルボニル化合物を用いた反応における、興味深い知見が見いだされており、また、価値のある合成研究への展開がなされていることなどから、博士の学位に十分値するものと判断した。