

学位論文題名

ジルコノセン 2 価錯体の選択的な反応と
ジルコナサイクルの Mg、Li へのトランスメタル化反応

学位論文内容の要旨

第 1 章「研究背景と概要」

ジルコニウム錯体を使った有機合成反応は、Schwartz らがヒドロジルコネーション反応を利用して有用な合成反応を報告して以来、4 価のジルコノセン錯体を中心に発達してきた。2 価のジルコノセン錯体を使った有機合成反応は、4 価の錯体と比較するとそれほど多くの研究がなされていない。そこで、ジルコノセン 2 価錯体を用いた選択的な反応を研究課題とした。それまでのジルコノセン 2 価錯体を使った反応は、2 種類のアルケンのカップリング反応においてはペア選択性が発現しないという課題があった。そこで、ジルコノセン-エチレン錯体と外部から加えたアルケンとのカップリングによる、熱的に安定なジルコナシクロペンタンを生成させることで課題の解決を試みた。また、知られていたジルコノセン 2 価錯体の反応は、すべて量論反応であるという課題があった。ジルコノセン 2 価の反応の多くは、酸化を伴い 4 価のジルコノセン錯体が生成している。触媒反応へ展開するためには、ジルコノセン 4 価からジルコノセン 2 価を発生させることが鍵となると考えた。そのための手段として、他の金属 (マグネシウム、リチウム) へのトランスメタル化を検討した。β 水素を持つアルキル基がトランスメタル化でジルコニウム上に結合すれば、β 水素引き抜きにより 2 価錯体が生成すること期待して検討を行った。また、トランスメタル化という手法で、安定で、不活性なジルコナシクロペンタジエンを活性化することができると期待される。そこで、ジルコナシクロペンタジエンの活性化を目的として、有機リチウム存在下での求電子剤との反応を試みた。ジルコノセン 2 価の等価体として、これまでジルコノセンジアルキル錯体が広く用いられている。しかし、ジルコノセンジアルキルは低温でのみ安定で、毎回調製しなければならないという不便さを伴う。そこで、単離可能で、熱を加えることで 2 価のジルコノセン錯体を発生することができれば、より簡便なジルコノセン 2 価等価体として用いることができる。そこで、単離可能なジルコノセン 2 価等価体の合成、およびその反応の検討を行った。

第 2 章「ジルコノセン 2 価錯体とアルケン類の選択的な量論的カップリング反応」

ジルコノセンジエチルから発生させたジルコノセン-エチレン錯体と、外部から加えたアルケンとの間で、ペア選択性、位置選択性の高いカップリング反応が進行することを見出した。ジルコノセン-エチレン錯体は、反応初期に生成するエチレンと外部から加えたアルケンがカップリングしたジルコナシクロペンタンが、熱的に安定でありアルケン交換反応が起きにく

い。そのためエチレンと外部から加えたアルケンとのクロスカップリング物がペア選択的に得られた。また、アルキル置換基を持つアルケンの場合は β 位に、アリール置換基を持つアルケンの場合は α 位に選択的に結合したジルコナシクロペンタンが選択的に得られた。

アルケン-アルケンのカップリング反応の位置選択性は、速度論的に制御されているのではなく、ジルコナシクロペンタンとビスアルケン錯体との間の平衡から、熱力学支配によって高い選択性を発現することを見出した。このことは、速度論的、および熱力学的に不利な α 位に置換基を持つメタラシクロペンタンを合成し、この化合物がビスアルケン錯体における置換基の α 位から β 位への変換を経由して、熱力学的に安定な β 位に置換基をもつメタラシクロペンタンへ変換されていることから確認できた。

第3章「ジルコニウムからマグネシウムへのトランスメタル化反応と触媒サイクルの構築」

ジルコノセンジメチルと、有機マグネシウム、およびリチウム試薬との間で、トランスメタル化反応が効率的に進行し、生じたジルコノセンアルキル錯体からの β 水素脱離によって、対応するジルコノセン-アルケン錯体が高収率で生成することを見出した。

エチルグリニヤール試薬のアルケンへの付加反応が、触媒量のジルコノセンジクロリドの存在下で、効率的に進行することを見出した。また、この反応は単純な付加反応ではなく、2価ジルコノセン-エチレン錯体とアルケンとのカップリングによるジルコナシクロペンタジエンの生成と、アート型ジルコノセン錯体を経由したエチルグリニヤール試薬とのトランスメタル化反応を鍵段階とした、より複雑な反応経路であることを見出した。

第4章「ジルコナシクロペンタジエンとアルキルリチウムとの反応によるジルコナシクロペンタジエンの活性化」

アルキルリチウム存在下、ジルコナシクロペンタジエンのNMRを低温で測定すると大部分がアート型錯体を形成していることがわかった。

アルキルリチウム存在下、ジルコナシクロペンタジエンはベンズアルデヒド、メタクリル酸メチル、メタノールと反応してジエン部分が求核的に付加した生成物を与えた。

NMR観察結果とベンズアルデヒド、メタクリル酸メチル、メタノールとの反応の結果を併せて考えると、ジルコナシクロペンタジエン/アルキルリチウムの系では、大部分アート型錯体が存在するが、一部平衡関係でジルコノセンリチオジエニル錯体が存在していると考察できる。

第5章「ジルコノセン2価等価体としてのトリス(インデニル)ジルコニウムヒドリド Ind_3ZrH 錯体の合成と反応」

ジルコノセンジブチルから生じる2価のジルコノセン錯体にシクロペンタジエン類が酸化的付加して、対応する $\text{Cp}'_3\text{ZrH}$ 錯体が生成することを見出した。

Ind_3ZrH を加熱すると、インデンが還元的脱離して、2価のジルコノセンを発生することを見出した。この反応を他のシクロペンタジエン誘導体存在下で行うと、配位子交換反応が進行した。このことから、 Ind_3ZrH は単離可能な2価のジルコノセン等価体として作用することが分かった。NMRスペクトル、およびX線結晶構造解析から、 Ind_3ZrH の3つのインデニル配位子は η^3 -配位様式をとっていることが明らかとなった。このような構造上の特徴は、この錯体からインデンが還元的脱離を起しやすいう原因になっていると考えられる。

Ind_3ZrH を単独で加熱すると、還元的脱離を起こし 2 量化した錯体を生成した。この錯体は、2 つのジルコニウム金属の間でインデニル基と水素が架橋しており、金属-金属結合を持たない特徴的な構造を持っていることがわかった。

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 中 村 精 一
副 査 助 教 授 小 笠 原 正 道

学 位 論 文 題 名

ジルコノセン 2 価錯体の選択的な反応と

ジルコナサイクルの Mg、Li へのトランスメタル化反応

關 隆史君の博士論文は全 5 章からなり、ジルコノセン錯体のトランスメタル化を利用した合成手法の開発が述べられている。

第 1 章は序論である。ジルコニウム錯体を使った有機合成反応は、Schwartz らがヒドロジルコネーション反応を利用して有用な合成反応を報告して以来、4 価のジルコノセン錯体を中心に発達してきた。2 価のジルコノセン錯体を使った有機合成反応は、4 価の錯体と比較するとそれほど多くの研究がなされていなかった。そのジルコニウム化学の歴史的背景と本研究を行うに至った理由と目的が述べられている。

第 2 章では、ジルコノセンジエチルから発生させたジルコノセン-エチレン錯体と、外部から加えたアルケンとの間で進行するペア選択性、位置選択性の高いカップリング反応について述べられている。ジルコノセン-エチレン錯体は、反応初期に生成するエチレンと外部から加えたアルケンがカップリングしたジルコナシクロペンタンが、熱的に安定でありアルケン交換反応が起きにくい。そのためエチレンと外部から加えたアルケンとのクロスカップリング物をペア選択的に得ることに成功している。また、アルキル置換基を持つアルケンの場合は β 位に、アリール置換基を持つアルケンの場合は α 位に選択的に結合したジルコナシクロペンタンが選択的に得られている。アルケン-アルケンのカップリング反応の位置選択性は、速度論的に制御されているのではなく、ジルコナシクロペンタンとビスアルケン錯体との間の平衡から、熱力学支配によって高い選択性を発現することを見出し、速度論的、および熱力学的に不利な α 位に置換基を持つメタラシクロペンタンを合成し、この化合物がビスアルケン錯体における置換基の α 位から β 位への変換を経由して、熱力学的に安定な β 位に置換基をもつメタラシクロペンタンへ変換されていることを確認している。

第 3 章では、ジルコノセンジメチルと、有機マグネシウム、およびリチウム試薬との間で、トランスメタル化反応が効率的に進行し、生じたジルコノセンジアルキル錯体からの β 水素脱離によって、対応するジルコノセン-アルケン錯体が高収率で生成することを報告している。ここではエチルグリニヤール試薬のアルケンへの付加反応が、触媒量のジルコノセンジクロリドの存在下で、効率的に進行することを見出している。また、この反応は単純な付加反応ではなく、2 価ジルコノセン-エチレン錯体とアルケンとのカップリングによるジルコナシクロペンタンの生成と、アート型ジルコノセン錯体を経由したエチルグリニヤール試薬

とのトランスメタル化反応を鍵段階とした、より複雑な反応経路であることを述べている。

第4章では、アルキルリチウム存在下、ジルコナシクロペンタジエンの NMR を低温で測定すると大部分がアート型錯体を形成していること、アルキルリチウム存在下、ジルコナシクロペンタジエンはベンズアルデヒド、メタクリル酸メチル、メタノールと反応してジエン部分が求核的に付加した生成物を与えること、さらには NMR 観察結果とベンズアルデヒド、メタクリル酸メチル、メタノールとの反応の結果を併せて考えると、ジルコナシクロペンタジエン/アルキルリチウムの系では、大部分アート型錯体が存在するが、一部平衡関係でジルコノセンリチオジェニル錯体が存在していると考察できることについて述べている。

第5章はジルコノセンジブチルから生じる2価のジルコノセン錯体にシクロペンタジエン類が酸化的付加して、対応する Cp^*_2ZrH 錯体が生成することを報告している。 Ind_3ZrH を加熱すると、インデンが還元的脱離して、2 価のジルコノセンを発生すること、この反応を他のシクロペンタジエン誘導体存在下で行うと、配位子交換反応が進行すること、 Ind_3ZrH は単離可能な2 価のジルコノセン等価体として作用することについて述べられている。NMR スペクトル、および X 線結晶構造解析から、 Ind_3ZrH の3つのインデニル配位子は η^3 -配位様式をとっていることが明らかにした。このような構造上の特徴は、この錯体からインデンが還元的脱離を起こしやすい要因になっていると考えられる。

Ind_3ZrH を単独で加熱すると、還元的脱離を起こし2 量化した錯体を生成した。この錯体は、2つのジルコニウム金属の間でインデニル基と水素が架橋しており、金属-金属結合を持たない特徴的な構造を持っていることなどについて述べている。

以上のように關 隆史君は、ジルコニウム錯体の反応について種々の興味深い知見を見出している。それらは、有機合成化学の今後の更なる発展に寄与するものと考えられる。従って、博士の学位に十分値するものと判断する。