

学 位 論 文 題 名

Zirconocene or Titanocene-Catalyzed Hydrosilation of Alkynes, Alkenes, and Dienes

（ジルコノセンやチタノセンを触媒とするアルキン、
アルケン及びジエンのヒドロシリル化反応）

学位論文内容の要旨

Introduction

Hydrosilation provides an efficient and direct method for preparation of silane products which are useful building blocks in organic synthesis. However regioselective or stereoselective hydrosilation remains to be studied. For example, late transition metal-catalyzed hydrosilation of alkynes usually affords a mixture of three kinds of isomers.¹ Therefore it is not useful method for organic synthesis. Our group reported zirconocene-catalyzed hydrosilation reaction of alkenes with excellent regioselectivity². This selectivity was attributed to the narrow space between the two Cp ligands. Therefore I believed that metallocene complex derivatives have possibility for the highly selective hydrosilation of alkynes when I started this study. Here I investigated hydrosilation reaction of alkynes, alkenes and dienes using neutral, anionic and cationic metallocene complexes as catalysts.

1. Neutral titanocene complex-catalyzed hydrosilation of alkynes

Neutral, anionic or cationic zirconocene complexes did not give any positive result for the reaction of 1-hexyne with Ph_2SiH_2 . It is interesting to note that when Cp_2TiBu_2 was used as a catalyst, hydrosilation product was obtained as a single product in 78% yield in the reaction³ of 1-hexyne with diphenylsilane.

To the best of our knowledge, this is the first example of hydrosilation of alkynes which gave single products in high yields. The reaction proceeded smoothly with excellent regioselectivity, and *syn*-addition products were obtained exclusively from a variety of substrates.

2. Neutral titanocene complex-catalyzed hydrosilation-hydrogenation of alkynes

Transition metal-catalyzed hydrosilation of alkynes and dehydrogenative silylation of alkynes are well known, however simultaneous hydrosilation-hydrogenation of alkynes has not been reported. When 1-decyne reacted with phenylsilane in the presence of 20 mol% of Cp_2TiBu_2 , decylsilane was obtained in 58% yield. Monitoring the reaction revealed that hydrosilation reaction occurred first and

then hydrogenation reaction proceeded. Hydrogenation of (E)-1-diphenylsilyl-1-octenylsilane underwent under the same conditions to produce octylsilane. The result indicated that hydrogen in the hydrogenation step came from phenylsilane.

3. Neutral zirconocene complex-catalyzed hydrosilation of dienes

Neutral zirconocene complex catalyzed hydrosilation of non-conjugated dienes has not been developed. I found that the Cp_2ZrHCl / $n\text{-BuLi}$ system catalyzed hydrosilation of non-conjugated diene 7-methyl-1, 6-octadiene to produce hydrosilation product in 51% yield along with hydrosilation-hydrogenation product in 41% yield, whereas Cp_2ZrBu_2 gave hydrosilation-hydrogenation product in 25% GC yield and hydrosilation product in 41% GC yield.

4. Anionic zirconocene complex-catalyzed hydrosilation of alkenes

When Cp_2ZrHCl was treated with an excess amount of $n\text{-BuLi}$, branched hydrosilation products of styrenes were selectively obtained. This result was consistent with the hydrosilation of styrenes using Cp_2ZrCl_2 / 3 equiv. $n\text{-BuLi}$.⁴

5. Cationic zirconocene complex-catalyzed hydrosilation of alkenes

Catalytic activity of cationic zirconium complex for hydrosilation of alkenes was investigated. Styrene reacted with diphenylsilane in the presence of $(\text{Cp}_2\text{ZrMe})^+$ prepared in situ to produce disiloxane compound in high yield. The structure of disiloxane compound was determined by x-ray analysis. Surprisingly the product with a $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ moiety was formed in this reaction. Only Et_2O is the oxygen containing compound in the reaction. Thus Et_2O should be the origin of the oxygen. In order to make clear this point the reaction of styrene with phenylsilane was carried out. It gave an $\text{EtOSi}-$ moiety containing product in 48% yield. This indicates that the origin of the oxygen of disiloxane is Et_2O . It is interesting to note that not only aryl substituted alkenes but also alkyl substituted alkenes were suitable substrates, both cases gave high yields.

Conclusion

In this work, several novel hydrosilation reactions were developed. Firstly titanocene catalyzed hydrosilation of alkynes gave a single isomer of alkenylsilanes. Terminal alkynes with phenylsilane could give alkylsilanes. In addition non-conjugated dienes afforded hydrosilation products and hydrosilation-hydrogenation products. On the other hand, cationic zirconium-catalyzed hydrosilation of alkenes produced disiloxane compounds.

References

1. For a review see: I. Ojima, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989, pp. 1479–1526 and references therein.
2. (a) Takahashi, T.; Hasegawa, M.; Suzuki, N.; Saburi, M.; Rousset, C. J.; Fanwick, P. E.; Negishi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8564. (b) Waymouth, R. M.; Kesti, M. R. *Organometallics* **1992**, *11*, 1095. (c) Corey, J. Y.; Zhu, X.-H. *Organometallics* **1992**, *11*, 672.
3. Takahashi, T.; Bao, F.; Gao, G. and Ogasawara M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3479.
4. Ura, Y.; Gao, G.; Bao, F.; Ogasawara, M. and Takahashi, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 4804.

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 佐 藤 美 洋

副 査 助 教 授 小 笠 原 正 道

学 位 論 文 題 名

Zirconocene or Titanocene-Catalyzed Hydrosilation of Alkynes, Alkenes, and Dienes

(ジルコノセンやチタノセンを触媒とするアルキン、
アルケン及びジエンのヒドロシリル化反応)

鮑 峰玉君の「Zirconocene or Titanocene-Catalyzed Hydrosilation of Alkynes, Alkenes, and Dienes (ジルコノセンやチタノセンを触媒とするアルキン、アルケン及びジエンのヒドロシリル化反応)」と題された博士論文は全七章からなり、ジルコノセン、およびチタノセン触媒を用いた新規なヒドロシリル化反応について述べられている。

第1章は序論である。ヒドロシリル化反応は、有機合成化学のみならず、工業的にも重要であることが紹介されている。しかし既存の方法では、アルキン類のヒドロシリル化における位置、および立体選択性に問題があった。そこで、その問題を解決する手段として、2つのシクロペンタジエニル配位子に挟まれた狭い空間を持つ前周期メタロセン錯体を選択し、研究に着手した。

第2章では、チタノセン錯体を用いたアルキンのヒドロシリル化反応について述べられている。これまでのアルキンのヒドロシリル化反応では、3種類の異性体の混合物が得られてしまうが、低原子価チタノセン錯体を触媒として用いた場合には、単一の生成物が高収率で生成することを見いだした。この反応は、末端アルキンだけでなく、内部アルキンや非対称アルキンにも適用でき、いずれの場合にも高い位置および立体選択性が発現している。触媒をジルコノセンやハフノセンに替えた場合には、望む反応は進行せず、このことからチタンの特徴的な反応性について論じている。

第3章では、チタノセン錯体を用いたアルキンのヒドロシリル化と水素化反応について述べられている。第2章では、ヒドロシリル化反応のみが進行したが、同じ条件下で2当量のフェニルシランを用いると、ヒドロシリル化だけでなく水素化反応も進行し、対応するアルキルシランが生成することが明らかとなった。この反応は、一連のアルキル、およびアリールシランに対し有効であった。反応機構の考察から、この反応は、1段階目がヒドロシリル化で、2段階目が水素化であることがわかった。水素化の際に残るシラン部位は、ポリシランとなっていることが分かった。

第4章では、ジルコノセン錯体を触媒に用いた非共役ジエン類のヒドロシリル化反応につ

いて述べられている。この場合には、一方の二重結合ではヒドロシリル化反応が起こるが、残るもう一方のオレフィン部位では、水素化反応が起こることが見いだされた。この際、ダブルヒドロシリル化や、ジエンの環化反応など、従来の反応で見られるような生成物は観測されておらず、新しいタイプの反応である。

第5章では、ジルコノセンアート錯体を用いたスチレンのヒドロシリル化反応について述べられている。この反応は、以前に著者の研究室で見いだされていた興味深い反応であるが、本研究では、その適用範囲が検討されており、種々のシラン、およびスチレン誘導体が適用可能であることが明らかにされている。

第6章では、カチオン性ジルコノセン錯体を用いたアルケンのヒドロシリル化反応について述べられている。この場合には、中性およびアニオン性のジルコノセン錯体の場合とは大きく異なり、系中に存在するエーテルが反応に関与して、対応するジシロキサンを生じることが明らかとなった。用いるジルコノセン錯体の性質によって、生成物が劇的に変化するものは、大変興味深い知見である。

以上のように、鮑 峰玉君の研究では、ヒドロシリル化反応の問題点の指摘から始まり、その効果的な解決法の発見にとどまらず、新しいタイプの反応性についても見いだしている。また、それらの反応機構についての考察も成されており、種々の興味深い知見が見出されている。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。