

学位論文題名

Development of Novel Reactions
Using Indenylzirconium Complexes

(インデニルジルコニウム錯体を用いた新規反応の開発)

学位論文内容の要旨

Introduction

Dimerization of terminal alkynes with low valent transition metal complexes is attractive for the formation of metallacyclopentadienes¹. However, highly regioselective formation of an isomer of the metallacyclopentadiene is not still an easy task. Formally, a reaction of low valent metal "M" with 2 equiv of terminal alkyne can furnish three possible isomers of the corresponding metalacycles. In most cases, 2,4-disubstituted metalacycle is produced as a major isomer from terminal arylalkynes.^{1a,k} Only limited examples of highly regioselective formation of metallacyclopentadiene have been reported so far. Reactions of arylalkynes with a titanium complex having pyridine diamide ligand^{1c} or CpRu(O=PMe₃)^{1j} produced the corresponding 2,5-disubstituted isomers as single products in high yields. In the case of zirconium, Erker reported that phenylacetylene reacted with diphenylzirconocene by photolysis or with η^4 -butadienylzirconocene by thermolysis to give three isomers.²

Cyclopentadienyl and indenyl ligands have been used as an inert ligand on transition metals for long time. However, recently several carbon-carbon bond formation reactions of cyclopentadienyl ligand have been reported.³ First example for the coupling of cyclopentadienyl ligand with a diene moiety of metallacyclopentadienes was reported by Rosenthal in the case of titanium. Titanium dihydroindene complexes were formed. Recently our group has reported the coupling of Cp ligand with the diene moiety of titanacyclopentadienes followed by the C-C bond cleavage giving benzene derivative or substituent migration affording indene derivative. Such coupling reactions did not proceed in the case of the Zr analogs.

To the best of my knowledge, there is no example neither for selective dimerization of terminal arylalkynes using Zr nor coupling of the ligand with the diene moiety of zirconacyclopentadienes. In this work, I found selective coupling of terminal arylalkynes on Zr and also coupling reaction of an indenyl ligand with a diene moiety of bis(indenyl)zirconacyclopentadienes.

1. Regioselective Dimerization of Terminal Arylalkynes on Indenylzirconium Complexes.

The reaction of Cp_2ZrBu_2 (Negishi reagent) with terminal arylalkynes afforded a mixture of products. However, when terminal arylalkynes reacted with Ind_3ZrH in toluene at room temperature for 24 h, only a single isomer of 2,5-diarylbis(indenyl)zirconacyclopentadiene was formed in high regioselectivity. After hydrolysis, the corresponding 1,4-diarylbutadiene was obtained. $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ could give a similar result when the reaction was carried out at 80 °C for 6 h. The other isomers were not observed.

2,5-Di(3-thienyl)bis(indenyl)zirconacyclopentadiene was isolated as crystals and determined by X-ray analysis. However, no π -stacking interaction was observed between 3-thienyl group and indenyl ligand in the crystal structure. π -Stacking interaction between 3-thienyl group and indenyl ligand may exist in the intermediate of the reaction. Such interaction could control the orientation of arylalkynes. Probably some other reason, such as electronic factor of aryl group could explain the selective dimerization of arylalkynes on indenylzirconium complexes.

2. Coupling of Indenyl Ligand with Diene Moiety of Bis(indenyl)zirconacyclopentadienes.

Very recently, our group has reported coupling of Cp ligand with diene moiety of bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene to give indene derivative in high yield in the presence of TiCl_4 .⁴ The similar reaction in the case of Zr analogue showed very low reactivity. However, When a reaction of bis(indenyl)zirconacyclopentadiene with titanium tetrachloride was carried out at room temperature, the corresponding fluorene derivative was obtained via coupling of the indenyl ligand with the diene moiety in high yield. The reaction at low temperature gave the corresponding dihydrofluorene derivative after hydrolysis. The similar coupling reaction occurred with zirconacyclopentadiene having substituted cyclopentadienyl ligand to afford the corresponding indene derivative.

3. Investigation of Reactivity for the Coupling of Ligand with the Diene moiety of Metallacyclopentadienes

The reactivity for the coupling of the ligand with the diene moiety of bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadienes and bis(indenyl)zirconacyclopentadiene was investigated. The bond distance between ligand and diene moiety, steric effect of ligand and reagent effect are the important roles for the coupling reaction probably. Titanacyclopentadienes, which have much shorter bond distance between Cp ligand and diene moiety, showed high reactivity. Although zirconacyclopentadienes have longer bond distance between ligand and diene moiety, the reactivity was affected by the steric effect of ligand. Bulky ligands such as Ind and *tert*-BuCp could give high reactivity in the reaction. Moreover, the main role of TiCl_4 was a kind of oxidant in the coupling of coupling of ligand with diene moiety.

Conclusion

In this work, novel reactions mediated by indenylzirconium complexes were developed. Firstly,

highly regioselective dimerization of arylalkynes was achieved when terminal arylalkynes reacted with Ind_3ZrH or $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$. Furthermore, Coupling of indenyl or substituted cyclopentadienyl ligand with the diene moiety of bis(indenyl)- or bis(substituted cyclopentadienyl)zirconacyclopentadienes in the presence of TiCl_4 proceeded to form fluorene derivatives or indene derivatives in high yields. Finally, the reactivity for the coupling of ligand with the diene moiety of zirconacyclopentadienes was investigated.

References

1. (a) Leslie, D. F.; Antony, J. W.; Peter, T. *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 1085. (b) Navarro, J.; Sági, M.; Sola, E.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Kathó, Á.; Joó, F.; Oro, L. A.; *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 208. (c) Guerin, F.; McConville, D. H.; Vittal, J. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 1491. (d) Hill, J. E.; Balaich, G.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **1993**, *12*, 2911. (e) Johnson, E. S.; Balaich, G. J.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7685. (f) Lee, J.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 1546. (g) Strickler, J. R.; Wexler, P. A.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1991**, *10*, 118. (h) Smith, D. P.; Strickler, J. R.; Gray, S. D.; Bruck, M. A.; Holmes, R. S.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1992**, *11*, 1275. (i) Strickler, J. R.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2814. (j) Albers, M. O.; de Waal, D. J. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Singleton, E.; Wiege, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1680. (k) Matsuzaka, H.; Ichikawa, K.; Ishii, T.; Kondo, M.; Kitagawa, S. *Chem. Lett.* **1998**, *11*, 1175.
2. Skibbe, V.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 15.
3. (a) Tillack, A.; Baumann, W.; Lefebvre, O. C.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187. (b) Rosenthal, U.; Lefebvre, C.; Arndt, P.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 221. (c) Xi, Z.; Sato, K.; Gao, Y.; Lu, J.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568-9569. (d) Takahashi, T.; Kuzuba, Y.; Kong, F.; Nakajima, K.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17188.
4. Takahashi, T.; Song, Z.; Kuzuba, Y.; Sato, K.; Nakajima, K.; Kanno, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11678.

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	高 橋	保
副 査	教 授	佐 藤	美 洋
副 査	准教授	齋 藤	望
副 査	准教授	小笠原	正 道

学 位 論 文 題 名

Development of Novel Reactions Using Indenylzirconium Complexes

(インデニルジルコニウム錯体を用いた新規反応の開発)

任申勇氏の「Development of Novel Reactions Using Indenylzirconium Complexes (インデニルジルコニウム錯体を用いた新規反応の開発)」と題された学位論文は、全 4 章からなり、インデニル基を有するジルコニウム錯体から調製されるジルコナシクロペンタジエンの新規な選択的反応について述べられている。

初めは序章であり、本研究の背景と、その着想にいたった経緯について述べられている。

遷移金属とアルキンとの酸化的環化反応により生じるメタラシクロペンタジエンは種々の有機化学反応を施すことにより多様な種類の変換が可能であることから、有機合成化学上たいへん注目を集めている。ジルコニウム錯体は、メタラシクロペンタジエンへの誘導化が他の金属に比べて容易で、多様な変換反応が数多く報告されているため、特に有用な金属である。

しかしながら、末端アルキンのような非対称な基質を用いた場合には、生じるメタラシクロペンタジエンは可能な 3 種の混合物となってしまう例がほとんどである。ジルコニウム錯体と末端アルキンとの反応でも、選択的に一つの異性体のみを合成する方法は、これまで報告例がなく、高選択的なメタラサイクルの合成法の開発が望まれていた。また近年、ジルコニウムと同族の金属であるチタンの錯体において、チタン上のシクロペンタジエニル配位子が、他の金属の場合に比べて著しく高い反応性を示すことが報告され、注目を集めている。しかしながら、ジルコニウム錯体ではそのような反応は全く報告されていなかった。任氏は、ジルコニウム錯体に関する上述の 2 点に着目し、研究を行った。

本論の第 1 章では、インデニルジルコニウム錯体を用いた芳香族末端アルキンの位置選択的二量化反応について述べられている。トルエン中、トリス (インデニル) ジ

ルコニウムヒドリド錯体に対し芳香族末端アルキンを作用させると、対応する 2,5-ジアリールジルコナシクロペンタジエンが、単一の異性体として高選択的に生成することを見出した。同様の反応をビス（インデニル）ジルコニウムジカルボニルを用いて行っても、同様に対応するジルコナサイクルが単一の異性体として生成した。このような高い位置選択性は、通常のジルコノセン錯体では観測されない。また、脂肪族アルキンでもほとんど選択性が得られないことから、インデニル配位子と芳香族アルキンの芳香環との π - π 相互作用が選択性の発現に寄与していることが推測されている。

第 2 章では、ビス（インデニル）-、およびビス（置換シクロペンタジエニル）ジルコナシクロペンタジエンのジエン部位と配位子とのカップリング反応について述べられている。ビス（インデニル）ジルコナシクロペンタジエンの溶液に、四塩化チタンを室温で加えると、配位子のインデニル基と、ジルコナサイクルのジエン部位とのカップリングが起こり、対応するフルオレン誘導体が生成した。この反応を低温で行ったところ、ジヒドロフルオレン誘導体が得られた。同様のカップリング反応は置換シクロペンタジエンを有するジルコナシクロペンタジエンでも見られ、対応するインデン誘導体が生成した。

第 3 章では、第 2 章で見出された、メタラシクロペンタジエンにおける配位子とジエン部位との反応性についての考察がなされている。関連化合物の構造学的データの比較から、シクロペンタジエン、およびインデニル配位子と、ジエン部位との距離が、その反応性に大きく関与していることが見出されている。最も反応性の高いチタナシクロペンタジエンでは、その距離が最も短くなっている。また、ジルコナシクロペンタジエンでは、チタンの場合よりも反応性は低いが、配位子上に導入された配位子のかさ高さが増加するにつれ、反応性が向上することが分かった。さらに、四塩化チタンの役割についても考察し、本カップリング反応では酸化剤としての作用が重要であることが述べられている。

最後に、結語として上述の内容を要約して、本論文を締めくくっている。

以上のように本論文では、インデニル配位子の導入によってジルコニウム錯体の反応性に新たな一面を見出し、これまでに達成されていなかった高い選択性を達成していること、およびこれまでには見出されていなかった新しい反応性を見出している点で大変興味深い。これらは、有機金属化学における大変重要な知見であり、今後のさらなる発展を大いに期待させる結果である。以上の点から、本論文は博士の学位に十分に値する内容であると判断した。