

学位論文題名

Study on Novel Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction of Cyclopentadienyl Ligands on Titanacyclopentadienes

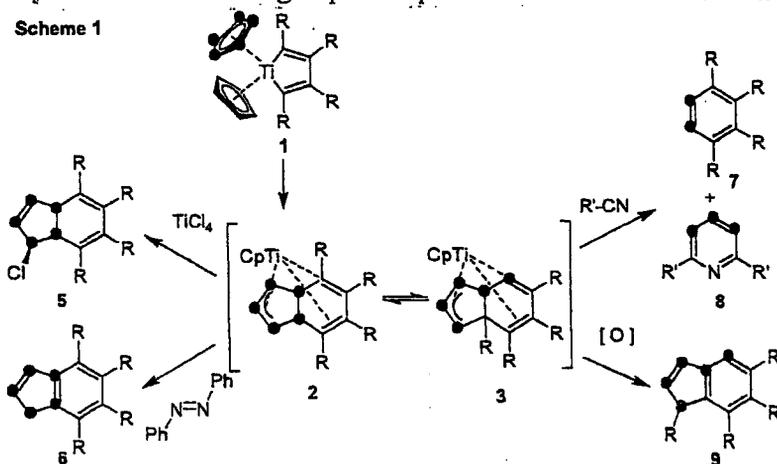
(チタナシクロペンタジエン上のシクロペンタジエニル配位子の
新規な炭素・炭素結合切断反応に関する研究)

学位論文内容の要旨

1. Introduction

Activation of unreactive bonds such as carbon-carbon bond and cyclopentadienyl (Cp) -metal bond is an important and interesting challenge in organic synthesis. So far our group has reported that unusual reactions on titanacyclopentadienes included the two types of bond activations as shown in Scheme 1. When a solution of a titanacyclopentadiene **1** was heated, the corresponding dihydroindenyltitanium complex **2** was obtained via complex **1**. Complex **2** is formed via coupling between the Cp ligand with the diene moiety of the titanacycle, and isomerizes to complex **3** along with C-C bond cleavage. When the complex **2** reacted with TiCl_4 or azobenzene, the corresponding chlorodihydroindene **5**, or indene **6** was obtained. In these cases, no C-C bond cleavage occurred. In contrast, the reaction with a nitrile afforded the corresponding benzene and pyridine derivatives. In addition, treatment of titanium complex **3** with an oxidant gave indene derivatives **9** along with migration of R group. In these reactions, C-C bond cleavage was observed. Although we already found several interesting reactions in the titanacyclopentadienes, here I started the systematic investigation using nitrogen containing reagents for the reaction of titanacyclopentadienes.

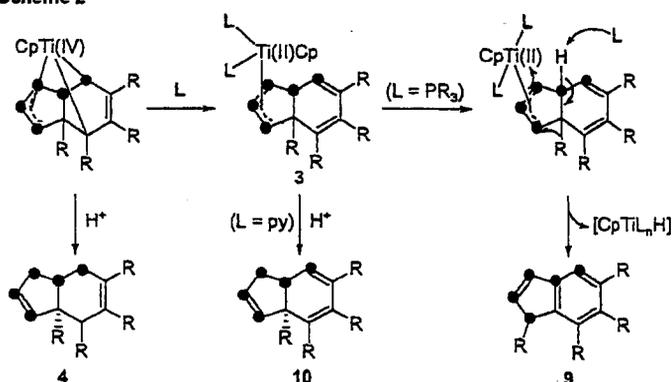
Scheme 1

**2. Coordination Effects on Protonolysis Reaction of Dihydroindenyltitanium Complexes**

So far, our group reported that even dihydroindenyltitanium complexes **3** are produced in high yields, protonolysis of **3** with phenethyl alcohol gave the corresponding tetrahydroindenes **4** in low yields. Here I found that the presence of coordinating reagents significantly affected on product yields and selectivity of the reaction as shown in Scheme 2. When the same reaction was carried out in the presence of pyridine, dihydroindene **5** was obtained instead of **4**. Probably, When pyridine was coordinated to the titanium, it kicked out the diene moiety.

Then protonolysis gave dihydroindene 10. In contrast, when complex 3 was quenched in the presence of phosphine ligands such as PPh_3 , PEt_3 or PBU_3 , indene derivative 9 was obtained in moderate yields. Probably, the difference is due to their higher basicity and stronger stabilizing ability of low valent titanium species than pyridine. These results clearly showed the significant effect of coordination on protonolysis.

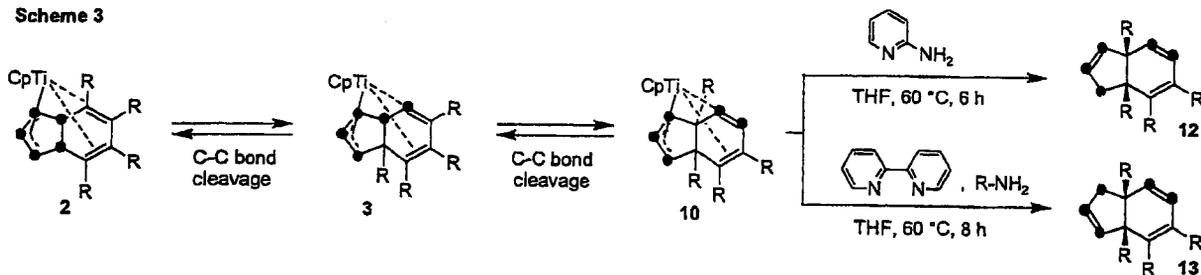
Scheme 2



3. Successive C-C Bond Cleavage of Cyclopentadienyl Ligand on Titanacyclopentadiene

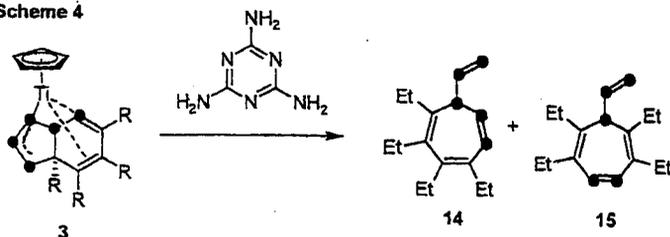
Previously, I showed the coordinating reagents significantly affected the protonolysis of titanium complex 3. Now, I investigated the effect of bidentate ligand on titanium complex 3 (Scheme 3). When complex 3 was treated with amine proton in the presence of bipyridine, successive C-C bond cleavage of the Cp ligand occurred on the dihydroindenyltitanium complexes to produce compounds 12. The reaction with 2-aminopyridine also gave the similar effect to afford the compound 13. Because it can act as a bidentate ligand and proton source during the reaction. The double bond positional isomers were verified by X-ray crystallography as the TCNE adducts of 12 and 13 ($\text{R}=\text{Pr}$). Formation of new dihydroindenenes 12 and 13 can be explained by repeating a metathesis and [1,5]-Ti shift in dihydroindenyltitanium complexes. Coordination of the bidentate ligand would change the situation of steric repulsion around the titanium metal to control the equilibrium of these dihydroindenyltitanium complexes.

Scheme 3



4. Successive C-C Bond Cleavage on Cp Ligand and Skeletal Rearrangement in Titanium Complex

Surprisingly, titanium complex 3 reacted with melamine to form the unexpected cycloheptatriene 14 and 15 as shown in Scheme 4. Probably, steric hindrance led to the cyclopropanation during the reaction from the titanium complex 3. Then cope rearrangement formed the cycloheptatriene 14 and 15.



5. Conclusion

In this work, various new reactions of dihydroindenyltitanium complexes were found by using a series of nitrogen containing reagents. In the protonolysis, the presence of pyridine and phosphine ligands affected the coordination mode of the diene moiety of the titanium complex. When the reaction was carried out with bidentate ligand and aniline or 2-aminopyridine, the successive C-C bond cleavage occurred. This result strongly supports that the C-C bond cleavage of the dihydroindenyltitaniums occurs successively. Moreover, the reaction with melamine gave vinylcycloheptatriene derivatives. These results demonstrated the remarkable

effects of the employed ligands on the reaction course of the dihydroindenyltitanium complexes.

6. References

- (1) Takahashi, T.; Kanno, K. Metallocene in Regio- and Stereoselective Synthesis. In *Topics in Organometallic Chemistry*; Takahashi, T., Ed.; Springer: Berlin, 2005; Vol. 8, p 217. (2) (a) Takahashi, T.; Song, Z.; Hsieh, Y-F.; Nakajima, K.; Kanno, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 15236. (b) Takahashi, T.; Song, Z.; Sato, K.; Kuzuba, Y.; Nakajima, K.; Kanno, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11678. (c) Takahashi, T.; Kuzuba, Y.; Kong, F.; Nakajima, K.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 17188. (d) Xi, Z.; Sato, K.; Gao, Y.; Lu, J.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9568. (e) Ren, S.; Igarashi, E.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7492. (3) For C-C bond cleavage reactions of Cp ligand, (a) Tillack, A.; Baumann, W.; Lefeber, O. C.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *J. Organomet. Chem.* 1996, 520, 187. (b) Rosenthal, U.; Lefeber, C.; Arndt, P.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V. *J. Organomet. Chem.* 1995, 503, 221. (c) Thomas, D.; Peulecke, N.; Burlakov, V. V.; Heller, B.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 919. (4) Titanacyclopentadienes were prepared by our method, see : Sato, K.; Nishihara, Y.; Huo, S.; Xi, Z.; Takahashi, T. *J. Organomet. Chem.* 2001, 633, 18.

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

Study on Novel Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction of Cyclopentadienyl Ligands on Titanacyclopentadienes

(チタナシクロペンタジエン上のシクロペンタジエニル配位子の
新規な炭素・炭素結合切断反応に関する研究)

謝宜芳氏の Study on Novel Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction of Cyclopentadienyl Ligands on Titanacyclopentadienes (チタナシクロペンタジエン上のシクロペンタジエニル配位子の新規な炭素-炭素結合切断反応に関する研究) と題された学位論文は、5章からなり、通常は反応に関与しないシクロペンタジエニル基が、チタナシクロペンタジエン錯体においては、炭素-炭素結合の切断を伴いながら多様な形式で反応するという興味深い反応についての結果を述べている。

第一章は序論であり、本研究の背景、着想に至った経緯、これまでに当該研究室で見いだされていた関連の反応について述べてある。炭素-炭素結合は通常安定であり、それを切断するのは容易ではない。これに対し近年、遷移金属を用いることによりそれを切断する反応が注目されている。著者の所属する研究室では、4族メタロセン錯体であるジルコノセン錯体を用いた炭素-炭素結合切断反応を種々報告しており、それを用いた選択的な有機合成反応の開発を行っている。さらに、同族のチタノセン錯体では、シクロペンタジエニル基が炭素-炭素結合の切断を伴って反応に関与するという、他の金属錯体ではほとんど例のない反応性を示すことが見いだされていた。著者は、このチタノセンの反応において、様々な配位子を加えて反応を行えば、その効果によってこの興味深い反応を制御できるのではないかと考え研究に着手した。

第2章では、チタノセン錯体の炭素-炭素結合切断反応における、単座配位子の効果について述べている。シクロペンタジエニル配位子を有するチタナシクロペンタジエン錯体は、加熱によってジヒドロインデニルチタン錯体へと異性化する。これまでは、これをアルコールで捕捉すると対応するテトラヒドロインデンが低収率で得られることが分かっていた。これに対し本研究では、アルコールとの反応をピリジン存在下で行うことで、生成物がジヒドロインデンに変化することが見いだされている。さらに、プロトン源をトシル酸にすることで、ジヒドロインデンがほぼ定量的に得られることが明らかとなった。この効果は、ジヒドロインデニルチタン錯体にピリジンが配位することにより、ジヒドロインデニル配位子の配位様式が変化することから説明される。また、ホスフィンとの反応では、アルキル基の転位を伴ってインデン誘導体が得られることが分かった。これは、ホスフィンとピリジンとの塩基性の差、お

よび低原子価錯体の安定化度の違いによって説明されている。

第3章では、二座配位子であるピピリジン、および2-アミノピリジンの効果について述べている。これらを用いた反応では、前章で述べた単座配位子の効果とは大きく異なり、連続的な炭素-炭素結合の切断が起こり、アルキル基の置換様式が全く異なったジヒドロインデンが高収率で生成することが見出されている。各生成物は、X線結晶構造解析からその構造を明白に同定しており、ピピリジンとアミノピリジンでは、5員環部位の二重結合の位置異性体が高選択的に得られることを確認している。これらの選択性の発現は、二座配位子の配位によって、チタン原子周りの立体的な込み具合から説明されている。

第4章では、ジヒドロインデニルチタン錯体とメラミンとの反応について述べている。メラミンは、前章の2-アミノピリジンと類似した構造をもつにも関わらず、その生成物は全く異なり、ビニルシクロヘプタトリエン誘導体を得られることが分かった。このように、用いる配位子の違いによってこれほど劇的に生成物に変化することは非常に珍しい。この反応の機構の詳細は未だ明らかではないが、チタン-カルベン中間体からのビニルシクロプロパン化によるノルカラジエン錯体の生成と、そのCope転位によって合理的な説明が可能である。

第5章では、上述の反応に付随する様々なカップリング反応について述べている。前章までは、ジヒドロインデニルチタン錯体のプロトン化反応で反応を停止しているが、これをアリル、またはプロパルギルハライドに変えることで、対応するカップリング生成物が見出されている。ここで興味深いのは、前章までの結果とは異なり、インデン骨格が炭素-炭素結合を伴わずに生成していることである。求電子剤の違いによって、炭素-炭素結合の有無が劇的に変化することは大変興味深い知見である。さらに、チタナシクロペンタジエンをNCSで開環してからアリルハライドを作用させると、今度はシクロペンタジエニルとプタジエニル基が還元的脱離することも見出している。

以上のように本研究では、チタナシクロペンタジエンにおけるシクロペンタジエニル基が、配位子の効果によってその反応様式が劇的に変化させることが見出されている。これらは、これまでに報告例のない新しい反応形式であると同時に、配位子の効果によって炭素-炭素結合切断の形式を制御できることを見出したのは大変興味深い業績である。よって著者は、北海道大学博士(生命科学)の学位を授与される資格あるものと認める。