

学位論文題名

Study on Carbon-Carbon Bond Formation and Cleavage
of Group 4 Metallacyclopentadienes

(4族メタラシクロペンタジエンの炭素-炭素結合反応と切断反応に関する研究)

学位論文内容の要旨

1. General introduction to the combination of C-C bond formation with C-C bond cleavage.

C-C bond formation and cleavage helped by transition metals are producing more and more methods to construct carbon skeletons. Transition metals mediated C-C bond formation reactions have been well developed in the past several decades. However, C-C bond cleavage is a challenging target.

In the previous contributions, some useful carbon skeletons can be constructed by the combination and cooperation of C-C bond formation with C-C bond cleavage of Cp ligand. However, mechanisms of these reactions have not been well studied. In his work, he mainly focused on the mechanical investigations.

2. Mechanical investigations of C-C bond formation and cleavage of Cp ligand on Ti

In this chapter, tetrasubstituted titanocyclopentadienes **1** and 3a,4,5,6-terasubstituted titanium dihydroindenyl complexes **2** both reacted with carbazole to give a mixture of 1-methylstyrene and allylbenzene derivatives. The cyclic 5C of Cp was cleaved to linear, 2C coupled with diene moiety to form benzene ring, the other 3C were in chain outside. This type of framework is highly consistent with the proposed key titanium carbene intermediate **4** of the previous study.

3. Investigation of the reactions of **1 and **2** with amides.**

In this chapter, further investigations of the double C-C bond cleavage of benzene formation reaction were carried out. He found that besides nitriles, amides reacted with **1** could also give benzene derivative products. Unlike the nitrile case, in the reaction of amides with **2**, only a little amount of benzene derivative products were obtained, however, seven-membered ring compound was formed as the major product. Through the investigation of reactions of **1** and **2** with amides, he

recognized that 4,5,6,7-tetrasubstituted titanium dihydroindenyl complexes **3** maybe the real intermediate for the benzene formation reaction. Moreover, 7-membered ring product which was prepared from the reaction of **2** with amide, gave another evidence for the titanium carbene intermediate **4**.

4. C-C bond coupling reactions of titanium complexes through insertion of Ti-C.

In his studies, using same reagents such as trityl chloride and phenyl isocyanate could trap both titanium complex **3** and **2**, and various C-C bond coupling products were obtained from the reactions of **1** and **2** with various reagents in moderate to high yields respectively. These results also give necessary evidences to the proposed mechanism.

5. Novel reactions of zirconacyclopentadienes and hafnacyclopentadienes with *o*-quinones.

In this chapter, when aryl zircona- and hafna-cyclopentadienes reacted with *o*-quinones, one novel four-atom insertion reaction of zircona- and hafna-cyclopentadienes with *o*-quinones was discovered. Various air-stable nine-membered zircona- and hafna-cycles were obtained in moderate to high yields. This is the first example of four-atom insertion to zircona- and hafna-cyclopentadiene. Even for other metallacycles, four-atom insertion has not been seen before. However, if the substitutes on zircona- and hafna-cyclopentadienes were changed to alkyl, no such nine-membered products were obtained, four-membered metal-free products were formed in moderate yields.

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 Carbon-Carbon Bond Formation and Cleavage of Group 4 Metallacyclopentadienes

(4族メタラシクロペンタジエンの炭素-炭素結合反応と切断反応に関する研究)

栗海軍君の博士論文は全部で5章からなる。

第1章 炭素炭素結合生成反応と切断反応の組み合わせに関する一般的な序章

まず初めに序章として炭素-炭素結合切断反応と炭素-炭素結合生成反応の組み合わせが、単なる炭素-炭素結合生成反応と比べて、非常にバラエティに富んだ生成物を生み出す新しい手法であることを説明している。これまでに報告されている炭素-炭素結合切断反応の例を示して、歴史的な変遷をまとめている。とくになぜ炭素-炭素結合切断が起こるかかどうかについてはチャレンジなテーマであり、この博士論文でもそれについて焦点を当てたと述べられている。

第2章 チタン上における炭素-炭素結合生成反応とCp配位子の切断反応についての反応機構の考察

本反応では4置換のチタナシクロペンタジエンと4置換ジヒドロインデニルチタン錯体がともにカルバゾールと反応して1-メチルスチレンとアリルベンゼン誘導体を与える反応を見出している。このとき5つのCp配位子の炭素のうち2つの炭素がジエン部分とカップリングしてベンゼン誘導体が生成し、残りの3つの炭素が鎖として外に出たままになっている。この結果はこれまで提案してきたカルベンを中間体を経由する機構をサポートするものである。

第3章 アミドとの反応

炭素-炭素結合のダブル切断反応について、さらなる検討を行なった。これまでのニトリルに加えて、アミドも反応してベンゼンを与えることを見出した。ニトリルのケースと異なりジヒドロインデニルチタン錯体はベンゼンを与えず、7員環化合物を与えることを見出した。この7員環化合物の生成は、カルベン中間体を経由すると考えると説明が容易にできることから、7員環生成はカルベンを経由し、ベンゼン誘導体の生成はこのカルベンを経由しないと結論付けた。

第4章 ジヒドロインデニルチタン錯体との炭素-炭素結合生成反応

ジヒドロインデニルチタン錯体とイソシアネート、トリチルクロリドなどが反応して炭素-炭素結合生成反応が進行することを見出した。いずれも収率は非常に高く、また選択的に反応が進行することも見出した。

第5章 ジルコナシクロペンタジエンとハフナシクロペンタジエンとキノン類との反応

この章ではアリール基を置換基にもつジルコナシクロペンタジエンやハフナシクロペンタジエンにキノン類が4原子挿入反応を起こし、ジルコニウムやハフニウムを含む9員環化合物が生成することを見出した。この4原子挿入反応はジルコニウムやハフニウムだけでなく、他のメタラサイクルにおいてもはじめての例である。この置換基がアリール基ではなく、アルキル基の場合は9員環ではなく4員環が得られることを見出した。

このように栗 海軍君は市販の試薬から容易に合成できるジルコナシクロペンタジエンやチタナシクロペンタジエンを用いて、チタン上の炭素-炭素結合切断の反応機構を明らかにすることに成功し、またこれまでにない4原子挿入反応を見出すなどその業績は顕著であり、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。