

氏名 青 柳 孝一郎

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第125号

学位授与の日付 平成7年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Highly Selective Reactions of Zirconacycles

論文審査委員 主 査 教 授 薬 師 久 爾

助教授 高 橋 保

助教授 青 柳 睦

助教授 山 下 敬 郎

教 授 宮 下 晃（埼玉大学）

論文内容の要旨

It is needless to say the importance of high regio-, stereo-, or chemo-selective reactions in the whole chemical reaction. In organic synthesis, these play the significant rolls to construct the moiety of the final product and so on. When the selective reaction is possible for a certain synthesis, purification and isolation of the product will be much more easier and it is also possible to do the next step reaction without any isolation sometimes. This study has been done from various aspects of selective reaction of zirconium chemistry. A number of organozirconocene species can be prepared cleanly and functionalization of them is possible. Therefore new highly selective monofunctionalization is shown in Chapter 1. Moreover, in these cases, "selective" means choosing a certain group from several choices, at least from two. If it is possible to choose the other group among them, that could be another selective reaction. So to control the several high selective reactions is very valuable. In order to establish the possibility of this purpose, functionalization of zirconacyclopentene was picked up in this study (Chapter 2). Catalytic C-C bond formation via zirconacyclopentane are known. But selective formation of zirconacyclopentene also afforded the catalytic C-C bond formation. (Chapter 3)

Chapter 1) Development of Selective reaction of zirconacycles---Monoprotonation of Zirconocene Complexes using ROH and the application for Selective Monohalogenation.

Chapter 2) Control of Selective reaction of zirconacycles---Control of the Selective Monofunctionalization of zirconacyclopentene

Chapter 3) Application of Selective reaction of zirconacycles---Zr-Alkenyl Bond Cleavage with EtMgBr in Catalytic C-C Bond Formation using 1,3-Diyne Derivatives
Chapter 1)

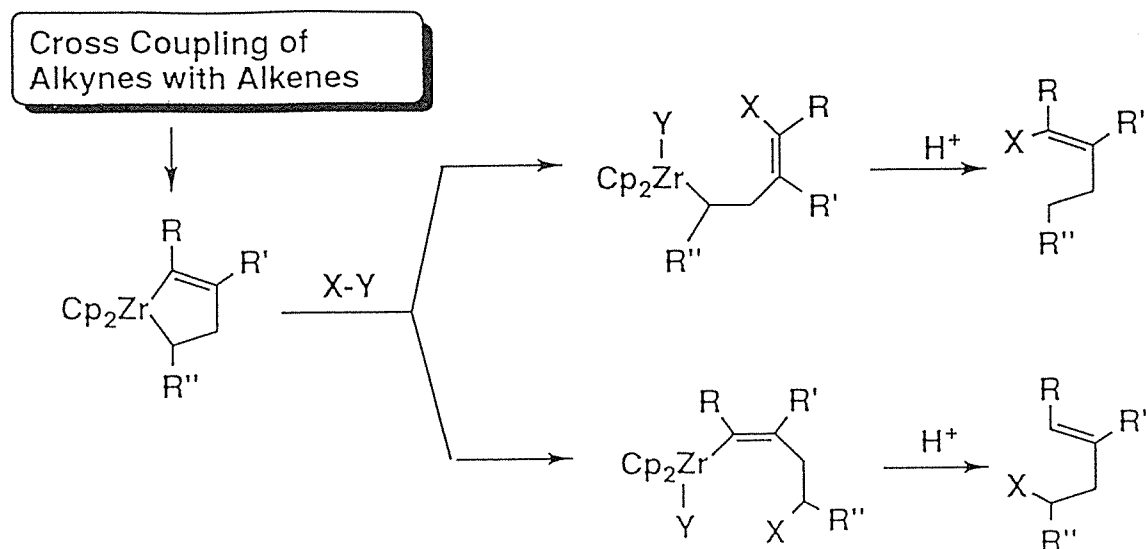
Reactions of ($M=Zr$ or Hf ; $R=alkyl$ or $aryl$) with alcohol can be a convenient and general preparative method of alkylalkoxy complexes, $Cp_2MR(OR')$. The first R group of Cp_2MR_2 reacted with alcohol easily, whereas the second R group was inert in the presence of alcohol. Alkylalkoxy complexes were obtained in excellent yields.

Treatment of trans-3,4-diethylzirconacyclopentane complex, which was a selective butenebutene coupling product on zirconium, with methanol followed by bromine gave selectively monobromination product, 2-ethyl-3-methyl-1-bromopentane, in 89% yield with high stereoselectivity. Similarly, non-conjugated diene cyclization products on zirconium were also selectively converted into monohalogenated compounds. These selective monohalogenations proceeded via alkylalkoxyzirconocene complexes. Treatment of trans-zirconabicyclo[3.3.0]

octane, which was the cyclization product of 1,6-diene on Zr, with methanol selectively afforded the corresponding alkylalkoxyzirconocene in 99% yield. Chapter 2)

Chemoselective functionalization of organometallic compounds is very attractive for organic synthesis. Zirconacyclopentene compounds have been readily prepared by intermolecular cross coupling of alkynes with alkenes or intramolecular cyclization of enynes. Zirconacyclopentene compounds have two different zirconium-carbon bonds. One is zirconium- sp^3 carbon bond and the other is zirconium- sp^2 carbon bond. These two zirconium-carbon bonds can be expected to have different reactivities (Scheme 1).

Scheme 1



Zirconacyclopentenenes, which were readily prepared by the reaction of Cp_2ZrEt_2 with alkynes or by the reaction of vinylsilane with alkynes in the presence of Cp_2ZrBu_2 , reacted with iodine to give either stereodefined alkenyl iodides or homoallylic iodides selectively after hydrolysis. The chemoselectivity of this reaction was strongly dependent on the substituent R group of C2-carbon attached to zirconium. When R was phenyl group, homoallylic iodides were selectively formed. On the other hand, alkyl substituted zirconacyclopentenenes reacted with iodine to afford alkenyl iodides selectively. A small amount of diiodides was produced as by-products.

Alcoholysis of zirconacyclopentenenes proceeded at alkyl carbon on Zr with high chemoselectivity, and alcoholysis followed by iodination of zirconacyclopentenenes produced stereodefined trisubstituted alkenyl iodides in high yields with high isomeric purities. The formation of diiodides was not detected. This monohalogenation procedure using an excess of $MeOH/I_2$ was not substituent-dependent in the system used here.

Chemoselective monobromination reactions of 2,3-dialkylzirconacyclopentenes were highly dependent on the reagents. Treatment of alkylsubstituted zirconacyclopentenes with CBr_4 or CCl_3Br yielded only homoallylic bromides, after hydrolysis, with >99 % chemoselectivity. It is in sharp contrast to the reaction with usual bromination reagents such as Br_2 and NBS which led to the selective formation of alkenyl bromides. A sequential treatment of Zirconacyclopentenes with CBr_4 and I_2 in this order gave a mixed dihalogenation product selectively.

Reaction with Me_3SnCl was not substituent-dependent. The sp^3 carbon attached to Zr selectively reacted with Me_3SnCl to give homoallyltin compounds. Chapter 3)

Carbon-carbon bond formation reactions of diynes with EtMgBr were catalyzed by Cp_2ZrCl_2 . Carbon-carbon bond formation occurred at C1 carbon of diynes and magnesium-carbon bond was formed at C2 carbon of diynes. This is in sharp contrast to the carbometalation reaction using the $\text{Me}_3\text{Al}/\text{Cat}$. Cp_2ZrCl_2 system which provided carbon-carbon bond at C2 carbon and carbon-aluminum bond at C1 carbon of diynes. The final products, magnesiated enynes easily stereochemically isomerize to give a mixture of (E) and (Z) isomers.

Stoichiometric reactions of diynes with zirconium-ethylene complex gave zirconacyclopentenes with alkynyl substituents at α position with very high regioselectivity. Diynes did not dimerize on "zirconocene equivalent" even at higher temperature in the presence of an excess of diynes.

審査結果の要旨

本学位論文は、「ジルコナサイクルの高選択的反応」と題し化学反応一般に考えられる選択的反応というものをジルコニウム錯体の反応を通して、様々な角度から研究したものである。選択的反応はある反応において優先的に一つの生成物を与える際にそう呼ばれているが、ここでは副生成物をできるだけ生成しない、より高い選択性を達成する方法とその有用性について検討し、実験と考察をしている。

その研究内容は次の3つの章に分けられている。

- 1) 積極的に副生成物の生成を押さえた高選択的反応の開発とその応用
- 2) 一つの出発物質から複数の化合物を生成しうる反応において、反応を制御し、それぞれの化合物をすべて高選択的に合成する方法論の展開
- 3) 素反応の選択的な制御によって可能となる触媒サイクルの構築

具体的にはまず1)においてジアルキルジルコノセン錯体とアルコールとの選択的なプロトネーションをそのメカニズムから研究した。その選択性は、今まで報告のなかった対称的な化合物（ジルコナシクロペンタン）の非対称な官能基化を高選択的、高収率で達成することを可能にした。この研究は基礎的な問題点をよく把握している。2)ではジルコナシクロペンタンの様々な反応がホモアリル化合物とアルケニル化合物を与えうることに着目し、置換基効果や官能基選択性による場合分けを行うことにより、完全にジルコナシクロペンタンの反応をコントロールすることができた。モノヨウ素化反応では、ジルコナシクロペンタン錯体の α 位の置換基がその反応性に大きく影響することを見出したことに始まり、アルコールを用いた高選択的なハロゲン化反応や様々なモノハロゲン化反応を検討している。この研究は今までの選択的反応のように、限られた1つの生成物を高い選択性で取り出すばかりでなく、同じ出発物質から生成が可能な化合物を反応条件をうまくコントロールすることによって、すべて高選択的に合成できるように反応が制御できることを示したという点で、完成度の高い研究であると評価できる。3)では、すでに知られているオレフィン類のエチルマグネセーションの触媒反応を、アセチレン類に展開する際に、今までの条件では問題となっていたアセチレン類の単独2量化という副反応を抑える条件を見出すことによって初めてのアセチレン類のエチルマグネセーション触媒反応を完成させた。

このように青柳孝一郎君は、本論文においてジルコナサイクルの高選択的な反応という1つのテーマにとりくみ、有機合成的に有用な反応を開発するとともに、対称な有機金属化合物の非対称官能基化、「反応のコントロール」と「高選択的な反応」との違いなど化学の概念的な問題についても十分に考慮し考察を重ねており、本論文は十分に学位論文として値するという結論を得た。

また、試験は約1時間にわたる出題者による論文の説明ののち、質疑応答を70分程行った。青柳君の発表は最初の序論の段階から、研究の目的とその重要性を十分に理解し、それに伴った本論文の研究内容も、よくまとめられたものであった。質疑応答の際も、遷移金属の基礎的な問題も含め的確に回答しており、この分野における研究者としての能力を十分に備えていると判断できた。論文は、豊かな表現力をもった、しっかりとした英語で、その構成も十分にまとめられたものである。

以上により、青柳孝一郎君は本審査に合格と判定した。

また、公開発表会の際も研究成果の要点を要領よく説明すると同時に、広い角度からの質問にも的確に答えた。よって、この最終試験にも合格と判定した。