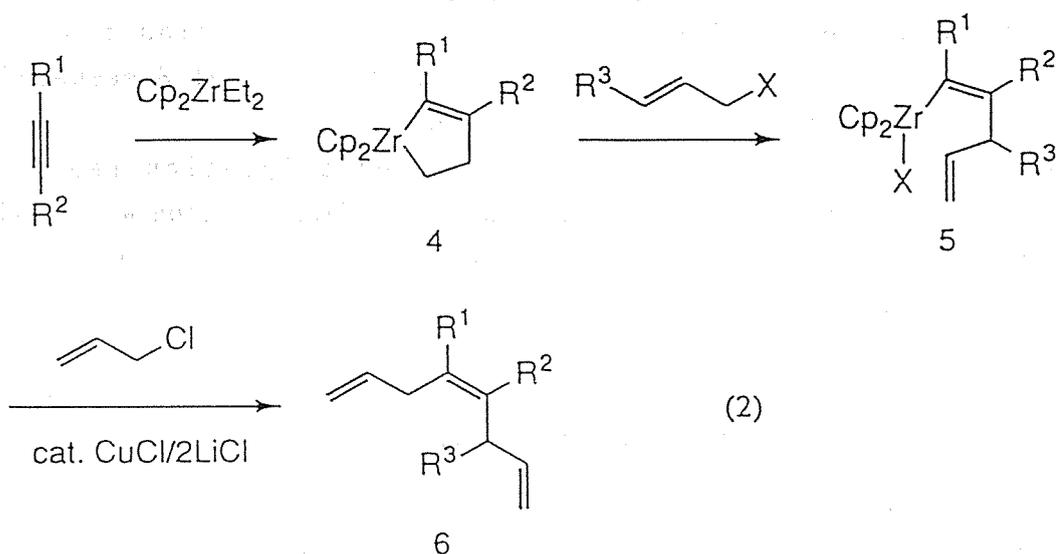


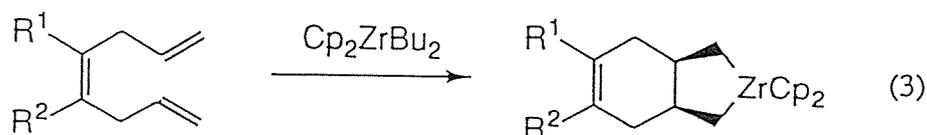
氏名	笠井香代子
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第189号
学位授与の日付	平成8年3月21日
学位授与の要件	数物科学研究科 機能分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Preparation and Reactions of Early Transition Metal Complexes —Carbon-Carbon Bond Formation Reactions using Zirconium Complexes—
論文審査委員	主査教授 田中晃二 教授 渡辺芳人 教授 塩谷光彦 助教授 濱 広幸 教授 高橋 保 (北海道大学触媒化学研究センター) 助教授 真島和志(大阪大学)

found 5 reacted with allyl chloride in the presence of copper catalyst and gave stereodefined 1,4,7-trienes 6 in high yields (eq 2).



Chapter 4. Zirconium Mediated or Catalyzed Highly Stereoselective Cyclization of 1,4,7-Trienes

Stereodefined 1,4,7-trienes 6, which were obtained from double allylation reactions of alkynes using zirconocene and copper catalysts, are very attractive reagents for intramolecular olefin-olefin coupling mediated or catalyzed by transition metal to afford 6-membered ring. However, the major problem concerns the stereoselectivity of the cyclized products. The stereochemistry of a cyclization reaction of 1,6-heptadiene was elegantly controlled, using the $(C_5Me_5)ZrCl_3$ (99% cis isomer). However, use of the commercially available Cp_2ZrCl_2 afforded a mixture of stereoisomers and the presence of minor isomer is critical problem for further reactions. They found that the cyclization reactions of 1,4,7-trienes using a stoichiometric or catalytic amount of Cp_2ZrCl_2 give only cis isomers (>98% stereoselectivity) in high yields (eq 3).

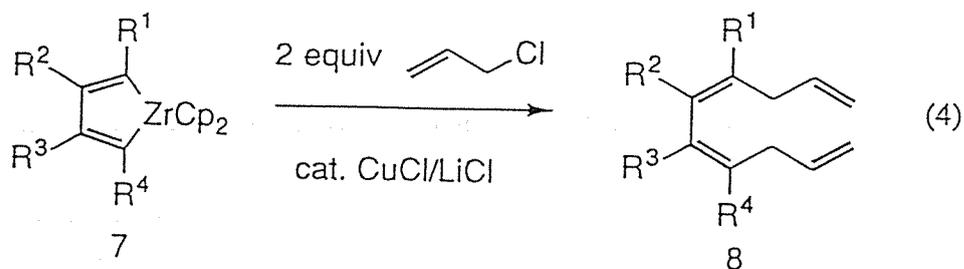


Chapter 5. Novel Syntheses of Eight-Membered Ring Compounds from Zirconacyclopentadienes

The eight-membered ring system is an attractive synthetic target since natural products such as cyclooctanoid terpenes contain this system. One of the most exciting approaches for the ring system is the intramolecular direct

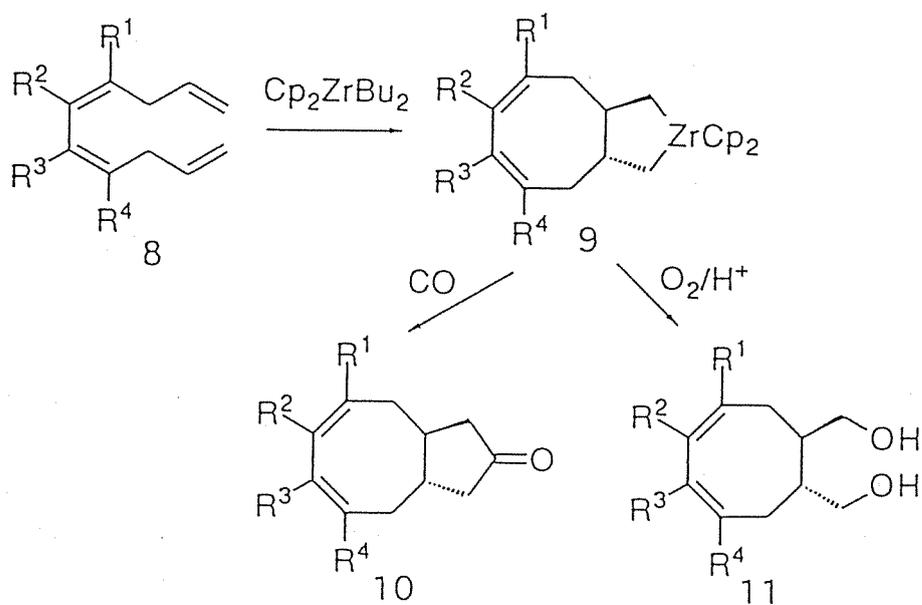
bicycliation of dienes, enynes, or diynes using zirconocene. However, this type of direct cyclization reaction has a critical limitation for the ring size. She described the novel copper-catalyzed diallylation reaction of zirconacyclopentadienes to give the tetraenes and novel 8-membered ring formation from the tetraenes using zirconocene.

She has reported the Cu-catalyzed allylation reaction of trisubstituted alkenylzirconocenes in Chapter 3. This reaction was applied to zirconacyclopentadienes which can be readily prepared in high yields by the reaction of two alkynes or diynes with $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ species. Zirconacyclopentadienes **7** reacted with 2 equiv of allyl chloride in the presence of either a catalytic or a stoichiometric amount of CuCl and LiCl (or Mg) salts to give diallylation products **8** in high yields (eq 4).



The reaction of tetraenes **8** with 1 equiv of Cp_2ZrBu_2 and subsequent carbonylation or oxidation gave 8-membered 5-membered fused ring ketones **10** and 8-membered ring diols **11** in high yields, respectively. They were characterized by ^1H and ^{13}C NMR and X-ray analysis (Scheme 1).

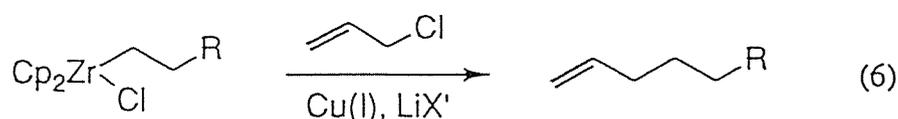
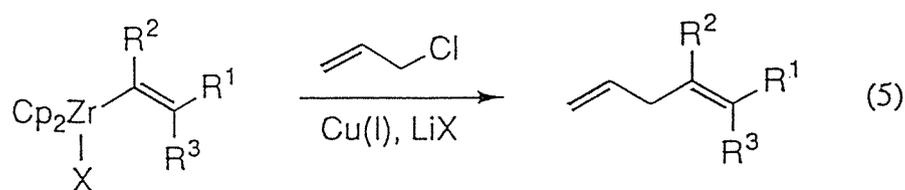
Scheme 1



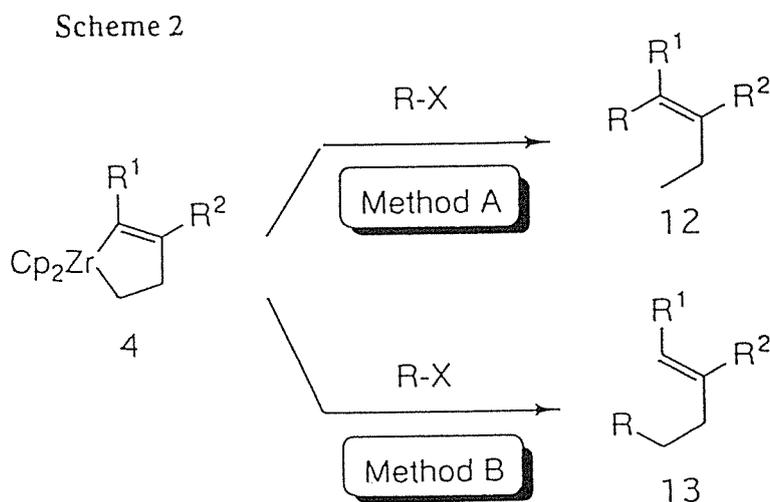
Chapter 6. Chemoselective Carbon-Carbon Bond Formation Reactions of Zirconacyclopentenes

Zirconacyclopentenes **4**, which are prepared from alkynes and alkenes on zirconocene, contain both alkenylzirconium and alkylzirconium moieties. Chemoselective transformation of these different Zr-C bonds is attractive, and several reactions of zirconacyclopentenes with various reagents have been reported. However, chemoselective C-C bond formation reactions of **4** have not been intensively investigated and only a few examples are known. She investigated chemoselective C-C bond formation of zirconacyclopentenes.

She has reported that allylation of alkenylzirconocene compounds proceeds in the presence of copper and lithium or magnesium salts in Chapter 3 (eq 5). Also Lipshutz *et. al.* reported a similar allylation of alkylzirconocene compounds (eq 6).

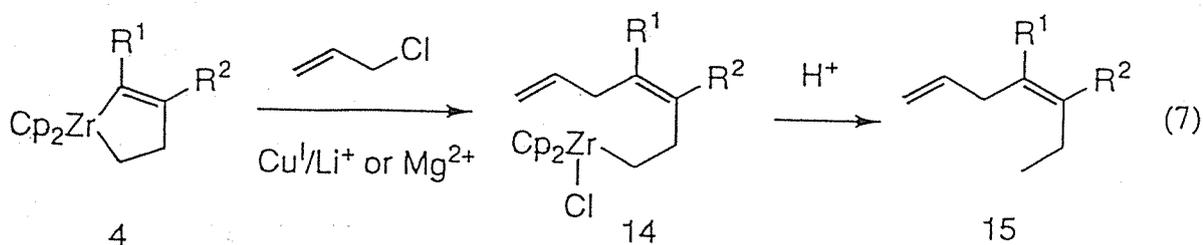


She describes which Zr-C bond of zirconacyclopentenes **4** react with allyl chloride, and whether the allylation reactions (R=allyl) of **4** proceed selectively to give either **12** or **13** provided by method A and B, respectively (Scheme 2).

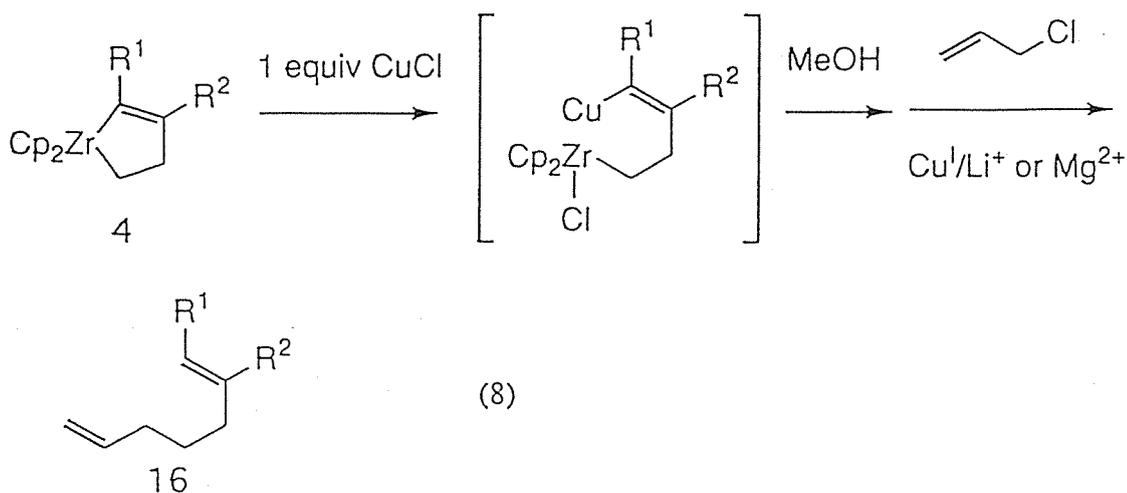


The reaction of **4** with allyl chloride in the presence of a copper salt

and a lithium or magnesium salt proceeded at the alkenyl carbon on zirconium with high selectivity (Method A) and gave compounds 15 (eq 7). Alkylzirconocene intermediate 14 was characterized by ^1H and ^{13}C NMR.



On the other hand, selective allylation at the alkyl carbon 16 was achieved by treatment of 4 with a copper salt and a lithium or magnesium salt, methanol and allyl chloride (Method B).



審査結果の要旨

笠井香代子さんは、「前周期遷移金属錯体の合成と反応」と題して、前周期遷移金属錯体に特有なオレフィン重合反応の中間体モデル錯体と選択的な炭素-炭素結合生成反応の開発について論文をまとめ提出した。本論文の内容は全部で6章からなっているが、主に次の2つの内容についてまとめられていた。

1. オレフィン重合の反応中間体のモデル錯体の合成
2. ジルコノセン化合物の銅触媒による炭素-炭素結合生成反応

まず、1では、これまでに報告例のないオレフィン重合の反応中間体モデル錯体の合成を試みている。前周期遷移金属を触媒とするオレフィン重合反応は、工業的な実用化が報じられ産業界で特に注目されているが、その反応機構はまだ十分に明らかにされていない。これまでに受け入れられている反応機構の中間体としてジルコノセンにアルキル基とエチレンが配位している錯体が提案されているが、これまでこのような錯体は合成されていなかった。本論文では、この反応中間体のモデル錯体を、金属のエチレン錯体を用いることによって初めて合成単離に成功し、その構造を決定している。

2では、前周期遷移金属錯体の反応を有機合成に応用する目的で、ジルコノセン化合物の炭素-炭素結合生成反応の開発を行っている。論文ではこの炭素-炭素結合生成反応に関して4つのテーマに取り組み、4つの章にそれぞれまとめられていた。

- 1) アルケニルジルコノセンのアリル化によって容易に1,4,7-トリエンを合成する方法を見出した。
- 2) ジルコニウムによる1,4,7-トリエンの環化反応が高立体選択的に進むことを見出した。
- 3) 末端ジエンの環化反応による8員環生成反応はこれまで報告例がないが、これを内部に共役なジエン部分を持たせることにより、8員環化合物を収率よく容易に合成ができる方法を見出した。またこの出発物質となる化合物が、ジルコナシクロペンタジエンのダブルアリル化反応により容易にしかも収率良く得られることを見出している。
- 3) 1つの分子の中で異なる2つの結合を持つジルコナシクロペンテンの選択的な炭素-炭素結合生成反応を、銅存在下でのアリル化反応によって実現した。

これらの反応はいずれも高収率かつ高選択的であり、有機合成の点から考えて、利用価値の高い反応である。

以上のように、本論文は価値のある新規の錯体の合成と、新しい有機合成反応系の開発を行っており、十分に学位論文として値すると考えられる。また本論文は英語で書かれており、英語力も十分であると判断された。

また口述試験では、約1時間論文の内容について口頭で発表を行い、更に1時間その内容に関して質疑応答を行った。口頭発表は研究目的や具体的な研究内容まできちんと整理され、いずれの部分でも、研究目的やその重要性について、よくポイントを押さえてまとめられており、わかりやすく的確な発表であった。それに続く質疑応答でも、本論文の詳細な内容や、今後の研究の展開についての見解など、幅広い質問がなされたが、それぞれに対する的確な回答を行っており、この分野の化学を十分勉強し理解している様子が見えた。

以上により、口述試験に合格であると判断された。