

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750097
 研究課題名（和文）チタン試薬によるアルキンとシクロペンタジエンからのフルオレン誘導体と類縁体の合成
 研究課題名（英文）Condensation of Alkynes with Cyclopentadiene via Titanacyclopentadiene Complexes
 研究代表者
 宋 志毅 (SONG ZHIYI)
 北海道大学・触媒化学研究センター・助教
 研究者番号：80600981

研究成果の概要（和文）：チタノセンジクロリドと二当量アセチレンとの酸化的環化反応より、ビス（シクロペンタジエニル）チタナシクロペンタジエン錯体が生成する。そこにアゾベンゼンを加えると、チタナサイクルのジエン部位とシクロペンタジエニル配位子とがカップリングし、対応するインデン誘導体が高収率で得られた。種々の置換基（アルキル，アルケニル，アルキニル，アリールなど）を持つチタナシクロペンタジエン錯体においても対応するインデン誘導体が高収率で生成することが分かった。さらに、二当量のアルキン試薬の代わりに芳香環を架橋部として有するジエンを用いて、同様の環化反応を行うと、一連のポリアセン（アントラセン、ペンタセンなど）誘導体を得られることがわかった。今回開発した反応により得られたインデン誘導体をブチルリチウム及び四塩化ジルコニウムと反応させると、一連の置換インデニル配位子を有するジルコノセン錯体が収率良く得られることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Titanocene dichloride reacted with two equiv of alkynes to form bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene complexes in excellent yields. Subsequently, addition of azobenzene, in 'one-pot' manner, led to the formation of indene derivatives in high yields. Various alkynes were applicable for the coupling reaction with cyclopentadienyl ligand. When benzene or polyarene bridged diynes were employed, the corresponding cyclopentadiene-fused acenes were obtained in good yields. These indene products were treated with BuLi and ZrCl₄ successively to give bis(indenyl)zirconocene dichloride derivatives in good yields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：錯体・有機金属触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) シクロペンタジエニル配位子は有機金属化学の分野において広く使われている重要な配位子である。その5つの炭素原子は全て金属中心に結合しており (η^5 -配位 π 錯体)、電子豊富なため強い電子供与体であり、容易には金属から脱離しない。これらシクロペンタジエニル配位子は芳香族性を持ち、通常の反応条件では不活性な配位子として知られていた、それゆえに有機合成への応用が困難であると思われていた。

(2) 我々はビス (シクロペンタジエニル) チタナシクロペンタジエン錯体におけるシクロペンタジエニル配位子とジエン部位とのカップリング反応と、ビス (インデニル) ジルコナシクロペンタジエン錯体においてインデニル配位子とジエン部位の炭素-炭素結合生成反応が進行することを見出した。

2. 研究の目的

(1) 研究の課題は、メタラシクロペンタジエンの金属上に存在する配位子とジエン部位の炭素-炭素結合生成反応を応用し、新規シクロペンタジエンを含むポリアセン誘導体の効率的な合成法を関することである。

(2) この新規合成法はすべてワンポットで行うことができ、反応のスケールアップも容易にできる。これに対して、ポリアセン上に5員環を導入するために一般的な合成法は、煩雑な多段階の反応を必要とすることが多い。

(3) シクロペンタジエニル部位を、ベンゼン誘導体や様々な π 共役系ポリアセン

(Polycyclic aromatic hydrocarbons) に導入することにより、新しい構造や物性を持つ材料の開発が期待される。

2. 研究の方法

(1) 本研究では、当研究室で開発された方法である、ビス (シクロペンタジエニル) チタナシクロペンタジエン錯体におけるシクロペンタジエニル配位子とジエン部位とのダブルカップリング反応を用いた、一連の置換インデン誘導体の合成を試みる。

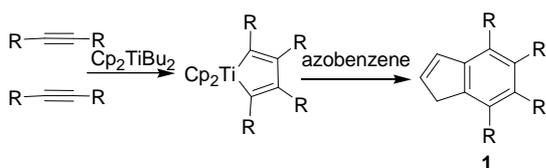
(2) さらに、二つのアルキン試薬の代わりに芳香環を架橋部として有するジエンを用いた、一連のポリアセン (アントラセン、ペンタセンなど) 誘導体の合成について検討する。

(3) 一方、当研究室では、ビス (インデニル) ジルコナシクロペンタジエン錯体においてインデニル配位子とジエン部位とのカップリング反応を経由する、置換フルオレン誘導体が生成していることを見出だし、報告しました。この反応をさらに発展させるため、置換インデニル配位子を有するジルコノセン錯体を用いた場合の反応性についても検討する。置換インデン配位子は、研究方法 (1) に従い合成する。

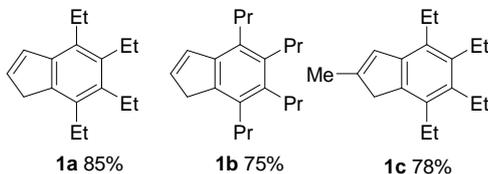
4. 研究成果

(1) ビス (シクロペンタジエニル) チタナシクロペンタジエン錯体におけるシクロペンタジエニル配位子とジエン部位とのカップリング反応により、一連の置換インデニル誘導体が得られた。

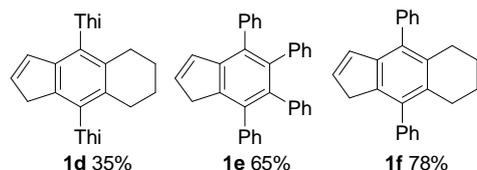
Scheme 1.



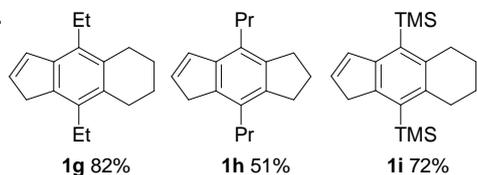
alkyl



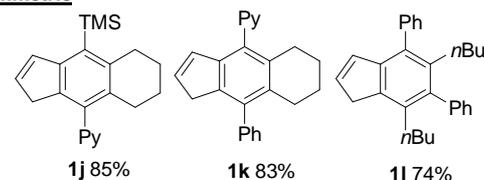
aryl



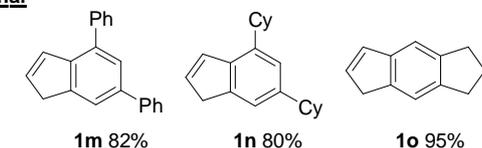
divyne



unsymmetric



terminal



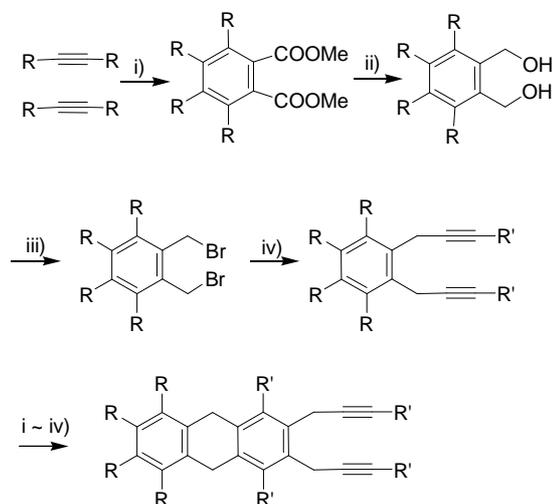
(2) その反応に必要な試薬である、チタノセンジクロリド及びアセチレンは、市販されている。チタノセンジクロリドに 2 当量のブチルリチウムを加え、2 当量のアセチレンを反応させると、チタンを含む 5 員環のシクロペンタジエンが生成した。このチタナシクロペンタジエンに対しアゾベンゼンを加えることで、インデン誘導体 **1** が得られた。さらに、その反応の応用範囲を調べるため、様々な置換基を有するチタナシクロペンタジエンを用いて検討を行った。その結果、Scheme

e 1 に示したように、エチル基やプロピル基などのアルキル基を有するインデン誘導体 **1a** 及び **1b** がいずれも良好な収率で得られた。さらに、Cp 環にメチル基を導入した場合も対応するインデン誘導体 **1c** が 78% の収率で得られた。

(3) アリール基を有するアセチレンも本反応に適用可能であり、アリールインデン誘導体 **1d** ~ **1f** が高収率で得られた。またジインを用いた場合にも、それぞれ良好な収率でインデン誘導体 **1d** ~ **1k** を与えた。また、非対称なジインや、末端アセチレンを用いた場合、対応するインデン誘導体 **1l** ~ **1o** がより高収率で生成した。

(4) この反応をさらに拡張してアセン骨格への 5 員環部位の導入について検討を行った。

Scheme 2.



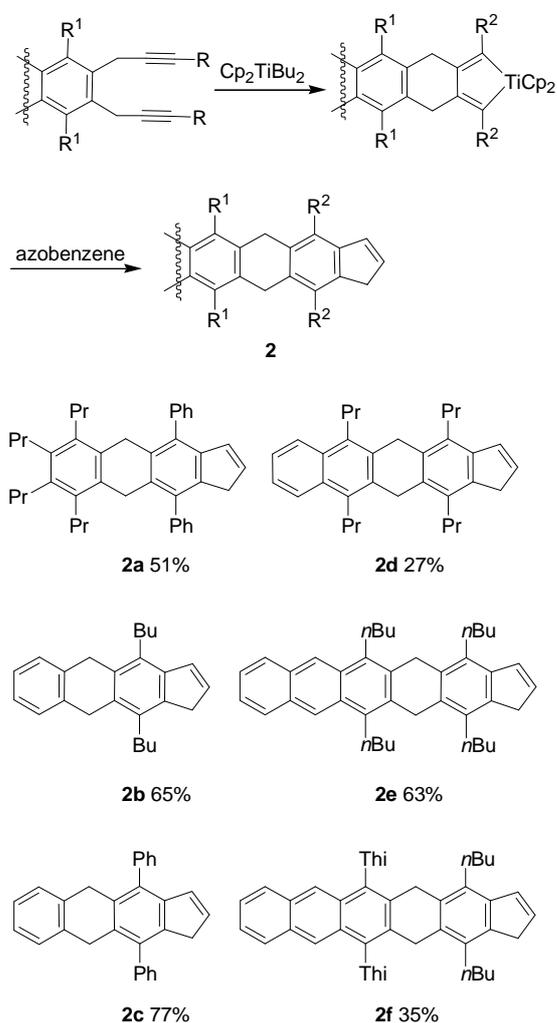
conditions: i) Cp_2ZrBu_2 , then DMAD; ii) LiAlH_4 ; iii) PBr_3 ;

iv) $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}$).

(5) Scheme 2 に示したように、ジルコニウムを用いた反応を中心金属とし、同じ操作を繰り返すことにより、ジインを連結さ

せてポリアルキルアセンを得た。初めに、ジルコナシクロペンタジエンとDMADとの環化付加反応を行い、ベンゼン誘導体を合成した。次に、得られるベンゼン誘導体に対して、 LiAlH_4 、 PB r_3 、アルキルリチウムを順次反応させ、ジインが連結したベンゼン誘導体を得た。この化合物に対し、同様の方法を行うことにより、ジイン部位を持つアントラセン誘導体を得た。

Scheme 3.



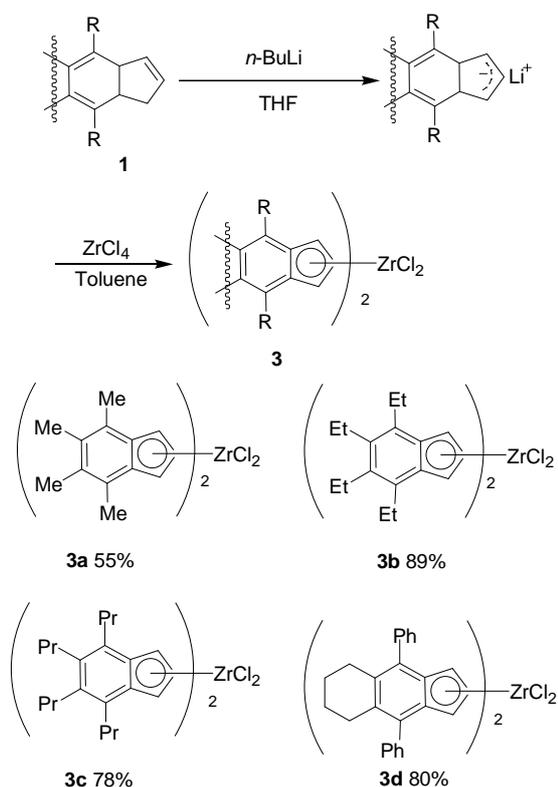
(6)さらに、この化合物に対し、系中で調製したチタノセンジブチルを反応させると、対応するビス(シクロペンタジエニル)チタナシクロペンタジエン錯体を得た。(Scheme

me 3)

(7)このチタナシクロペンタジエン錯体に対しアゾベンゼンを加えると、シクロペンタジエニル配位子とジエン部位とのカップリング反応により、5員環部位が導入されたアセン誘導体 **1a** ~ **1f** の合成に成功した。

(8)上述したインデン誘導体と類縁体をブチルリチウム及び四塩化ジルコニウムと反応させると、一連の置換インデニル配位子を有するジルコノセン錯体 **3a** ~ **3d** が収率良く得られることを見出した。(Scheme 4)

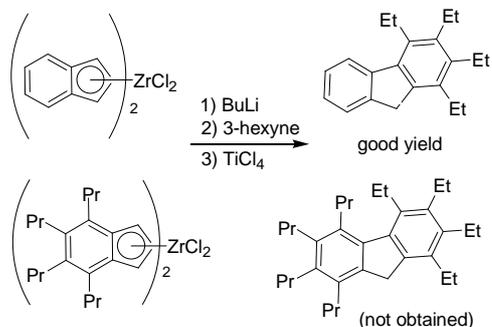
Scheme 4.



(9)これまでに本研究では、ビス(インデニル)ジルコナシクロペンタジエン錯体においてインデニル配位子とジエン部位とのカップリング反応を経由する、置換フルオレン誘導体の合成法を見出している。(Scheme

e 5) 一方、置換インデニル配位子を有するジルコノセン錯体と、アセチレンとの環化反応を試みたところ、ジルコナシクロペンタジエン錯体及び、インデニル配位子とジエン部位とのカップリング体は得られなかった。

Scheme 5.



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1) Jia Zhiying; Li, Shi; Nakajima, Kiyohiko; Kanno, Ken-ichiro; Song, Zhiyi; Takahashi, Tamotsu, Application of Zirconacyclopentadienes (Metalla-heterocycles) and Cross-Coupling for the Convenient Preparative Method of 6,13-Disubstituted Pentacene. *Heterocycles*, 査読有、86, 2012, 1495-1506.

DOI: 10.3987/COM-12-S(N)130

2) Ren, Shenyong; Seki, Takashi; Necas, David; Shimizu, Hiroyuki; Nakajima, Kiyohiko; Kanno, Ken-ichiro; Song, Zhiyi; Tamotsu Takahashi, Unusual Selective Dimerization of Aryl Substituted Terminal Alkynes on Bis(indenyl)zirconocene Derivatives, *Chemistry Letters*, 査読有、40, 2011, 1443-1444.

DOI: 10.1246/cl.2011.1443

3) Debabrata, Payra; Song, Zhiyi; Ken-ichiro, Kanno; Tamotsu Takahashi, Synthesis of Co-oligomers of Thiophene Derivatives from Oligoynes via Zirconacyclopentadiene, *Chemistry Letters*, 査読有、40, 2011, 1447-1449.

DOI: 10.1246/cl.2011.1447

4) Song, Zhiyi; Hsieh, Yi-Fang; Nakajima, Kiyohiko; Kanno, Ken-ichiro. Takahashi, Tamotsu, Coupling Reaction of Cyclopentadienyl Ligand with Dienyl or Alkenyl Moiety on Titanocene. *Organometallics*, 査読有、30, 2011, 844-851.

DOI: 10.1021/om101020u

[学会発表] (計 11 件)

1) Zhiyi Song, Zhiying Jia, Kiyohiko Nakajima, and Tamotsu Takahashi, Diels-Alder Reaction of Pentacene Derivatives, 2013. 2. 5, CRC International Symposium, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

2) 宋志毅, Carbon-carbon Bond Formation Reactions on Zirconocene Complexes, 2013. 1. 23, 触媒化学研究センター研究討論会, 東京大学, 東京.

3) Zhiyi Song, Seven-Membered Ring Formation from Titanacyclopentadienes, 2012. 9. 24, CRC-FHI Joint Meeting "Complex Surfaces in Material Science", Fritz Haber Institute, Berlin, Germany.

4) Haijun Li, Zhiyi Song, Kiyohiko Nakajima, and Tamotsu Takahashi, Ring Extension of Zircona- and Hafna-cyclopentadienes to 9-Membered Zircona and Hafna-cycles, 2012. 9. 14, 59th Symposium on Organometallic Chemistry, 大阪大学吹田

- キャンパス、大阪。
- 5) Zhiyi Song, Haijun Li, Kiyohiko Nakajima, and Tamotsu Takahashi, Vinylcycloheptatriene Formation from Titanacyclopentadiene via C-C Cleavage of Cp Ligand, 2012. 9. 6, the XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC), Lisbon University, Lisbon, Portugal.
- 6) Yuki Mizukami, Zhiyi Song, Kiyohiko Nakajima, and Tamotsu Takahashi, Novel Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction on Indenyl Titanium Complex, 2012. 9. 4, the XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC), Lisbon University, Lisbon, Portugal.
- 7) Haijun Li, Zhiyi Song, Kiyohiko Nakajima, and Tamotsu Takahashi, Insertion Reaction of Zirconacyclopentadienes and Hafnacyclopentadienes with o-Quinones, 2012. 9. 4, the XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC), Lisbon University, Lisbon, Portugal.
- 8) Yanqing Wang, Shenyong Ren, Zhiyi Song, Kiyohiko Nakajima, and Tamotsu Takahashi, Formation and Coupling Reaction of a Double Bis(indenyl)zirconacyclopentadiene, 2012. 9. 4, the XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC), Lisbon University, Lisbon, Portugal.
- 9) 宋志毅・賈志英・中島清彦・高橋保, ペタセンのD i e l s - A l e r 付加体の合成、2012. 3. 28、第92日本化学会春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、横浜。
- 10) 宋志毅・中島清彦・菅野研一郎・高橋保、チタナシクロペンタジエン錯体と尿素との反応、2011. 7. 23、北海道支部2011年夏季研究発表会、室蘭工業大学、室蘭。
- 11) Zhiyi Song, Coupling Reactions of Cyclopentadienyl Ligands with Dienyl or Alkenyl Moiety on Titanocene, 2011. 4. 11, The 3rd Joint symposium of CRC and POSS. Xiamen University, Xiamen, China.
- [その他]
ホームページ等
<http://www.cat.hokudai.ac.jp/takahashi/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
宋 志毅 (SONG ZHIYI)
北海道大学・触媒化学研究センター・助教
研究者番号：80600981
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし