

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20550090

研究課題名 (和文) インデニル配位子の特性を活かしたジルコニウム錯体の反応と有機合成への応用

研究課題名 (英文) Unusual Reactions of the Indenyl Ligand on Zirconium and their Applications in Organic Synthesis

研究代表者

高橋 保 (TAKAHASHI TAMOTSU)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：30163273

研究成果の概要 (和文)：インデニル配位子及びシクロペンタジエニルは通常化学的に安定である。しかしながら、我々の研究室では、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がジエン部分とカップリングして炭素-炭素結合反応が進行し、フルオレン誘導体が生成することを見出した、一連の非対称フルオレン誘導体を得ることに成功した。また、*t*-ブチル基の置換したシクロペンタジエニル基を有するジルコナシクロペンタジエンを用いたときには、対応するインデン誘導体が高収率で得られた。

研究成果の概要 (英文)：The indenyl ligand or cyclopentadienyl ligand have been believed as ‘inert’. However, in this project, the indenyl ligand of bis(indenyl)zirconacyclopentadienes coupled with diene moiety in the same molecule to give fluorene derivatives in good yields. The size of the substituents on the cyclopentadienyl ligand effects the coupling greatly. The reaction of bis(cyclopentadienyl)zirconacyclopentadienes with titanium chloride gave low yield of the coupling product. However, in the *t*-butyl cyclopentadienyl ligand issue, the yield was quite high.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

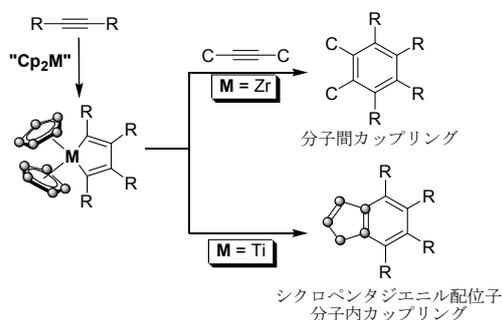
科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ジルコニウム、インデニル配位子、カップリング反応、メタラサイクル

1. 研究開始当初の背景

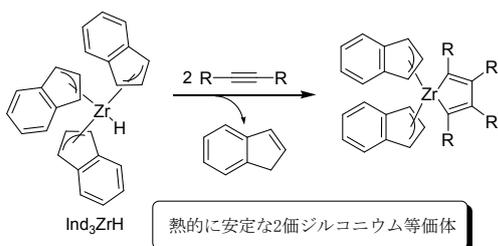
(1) 我々のグループでは、ジルコノセン (Cp_2Zr) 錯体を用いたアルキンの選択的カップリング反応を種々開発してきた。この反応を同族のチタン錯体に応用し研究を進めたところ、通常化学的に安定であるシクロペンタジエニル配位子が、チタン上でジエン部分とカップリングするというこれまでの常識では考えられないような反応性を示すことを見出した。ところでこのチタン錯体の特異な反応はジルコニウム錯体でも同様に進行するかどうかは大きな問題となった。これまでそのようなシクロペンタジエニル基の関与する反応は知られていなかったからである。

Scheme 1



(2) 先に我々は、Scheme 2 に示すような Ind_3ZrH 錯体の合成に成功し、さらに、この Ind_3ZrH をアルキンと反応させることにより、インデンの脱離を伴って対応するジルコナシクロペンタジエンが生成することを見出している。

Scheme 2



これまで、ジルコニウム錯体を用いた有機合成反応のほとんどは、ジルコニウム上に2個のシクロペンタジエニル (Cp) 基が配位した錯体上で行われてきた。しかも、この Cp 配位子はほとんど反応しないことが知られていた。本研究では、ジルコニウム上の配位子として種々のシクロペンタジエニルを用いて検討することとした。とくにインデニル (Ind) 基が配位したジルコニウム錯体および置換シクロペンタジエニル配位子を持ったジルコナシクロペンタジエン錯体で検討を行うこととした。

2. 研究の目的

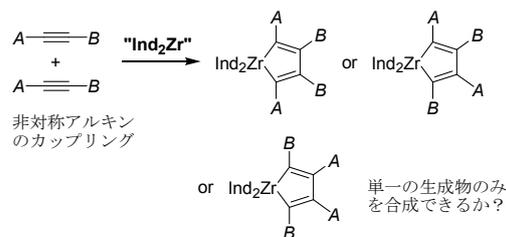
(1) Ind_3ZrH は熱的に安定な2価ジルコ

セン等価体として作用できる。従来法による2価ジルコニウム錯体の調製には、低温下にて4価ジルコニウム錯体をブチルリチウムなどの強塩基性反応剤を用いた還元反応が必要であるため、官能基を有する基質の適用に限界があった。

(2) インデニル配位子により期待される新規な反応性として、Scheme 3 に示した非対称アルキンの位置選択的カップリング反応が挙げられる。アルキンの両端の置換基が異なる非対称アルキンを用いてメタラサイクルを合成すると、可能な3種類の位置異性体が生成し、どれか1つを高選択的に得るのは通常は困難である。

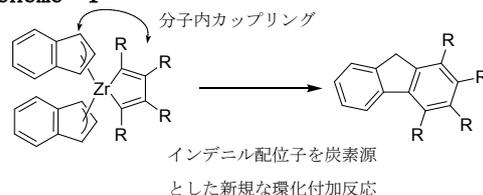
Ind_2Zr 錯体では、配位子が立体的に大きくなっていることから、インデニル配位子と生じたメタラサイクルの置換基との間の相互作用が強くなり、高い選択性を発現できると推測される。

Scheme 3



(3) インデニルジルコニウム錯体には、インデニル基の配位様式や電子の効果の違いから、 Cp 配位子では見られない特異な反応性が期待される。その一つとして、Scheme 4 のような、インデニル配位子とジエン部位との分子内カップリングによる、置換フルオレン誘導体の生成が期待された。

Scheme 4



(4) 本研究では、インデニル配位子の立体的および電子的特性を活用した、ジルコニウムによる高選択的反応、および新規環化付加反応の開発を目指した研究を行う。

3. 研究の方法

(1) インデニルジルコニウム錯体を用いた一連のビスインデニルジルコナサイクルの合成を行う。これまで、2種の同一のアルキンを用いた対称なジルコナシクロペンタジエンの合成に成功している。これを拡張し、異なる2分子のアルキンを用いた非対称なジルコナシクロペンタジエンの合成を行う。

(2) それぞれのジルコナサイクルから、さらに分子間環化付加反応を行うことで、種々

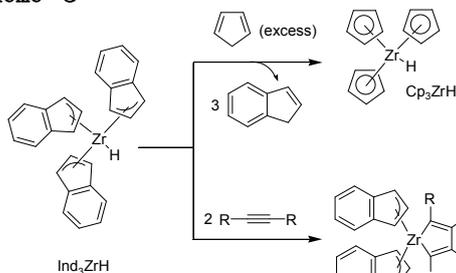
の環状化合物を合成することができる。

(3) インデニル基が関与する分子内環化付加反応の開発。予備的な実験から、ビスインデニルジルコナシクロペンタジエンに対し、種々の金属ハロゲン化物を加えて反応を行うと種々の置換フルオレン誘導体を合成することが可能となる。

4. 研究成果

(1) 先に我々は、3つのインデニル基を有する新規ヒドリドジルコニウム錯体 (Ind_3ZrH) の合成に成功した (Scheme 5)。このインデニル配位子は置換活性で、過剰のシクロペンタジエンが存在するとインデン3分子が脱離して対応する Cp_3ZrH 錯体を良好な収率で与えた。また、アルキンの存在下では、インデン1分子のみが脱離して対応するジルコナシクロペンタジエンを与えることを見出した。このように、 Ind_3ZrH は、熱的に安定な2価ジルコノセン等価体として作用することを明らかとした。このインデニル基が配位した2価ジルコニウム等価体はこれまで一切報告されていない。

Scheme 5



(2) ビスインデニルジルコノセンによるアリーラルキンの高選択的の二量化反応を見出した。種々のアリーラルキンと根岸反応剤との反応の結果をまとめた。いずれの場合でも、1,4-二置換体が主生成物であったが、他の異性体の生成比は、置換基の電子的効果によって変化が見られた (表1)。

Table 1

Entry	Ar	Yield/% ^a			
		a	b	c	d
1	Ph	32	trace	43	0
2	Tol	36	14	trace	0
3	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	27	trace	0	24
4	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	28	0	14	0
5	3-thienyl	41	16	3	0

^a NMR yield.

Ind_3ZrH とフェニルアセチレンとの反応を、トルエン中室温で24時間行って加水分解したところ、大変興味深いことに、1,4-ジフェニルシクロペンタジエンが単一の異性体として生成

した (Scheme 6)。この反応の特異な選択性は、*p*-トリル、*p*-プロモフェニル、*p*-メトキシフェニル、および3-チエニル基などを有する他のアリーラルキンをを用いた場合にも観測され、それぞれ対応する1,4-ジアリーラルキンを良好な収率で与えた (表2)。

Scheme 6

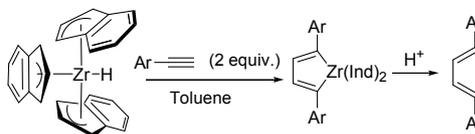


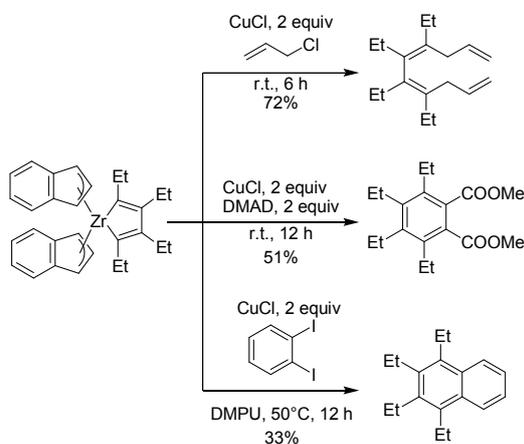
Table 2 Selective Dimerization of Arylalkynes on Indenylzirconium Complexes

Entry	Ar	Product	Yield / % ^a	
			(Ind) ₃ ZrH ^b	(Ind) ₂ Zr(CO) ₂ ^c
1	Ph	1a 14a	68	77
2	<i>p</i> -tol	1b 14b	77	60
3	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	1c 14c	38	51
4	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	1d 14d	49	83
5	3-thienyl	1e 14e	55	75

^a NMR yields; ^b room temperature for 24 h; ^c 80°C for 6 h.

(3) ビス (インデニル) ジルコノシクロペンタジエン錯体から、多様な反応性を示すことを見出している。

Scheme 7

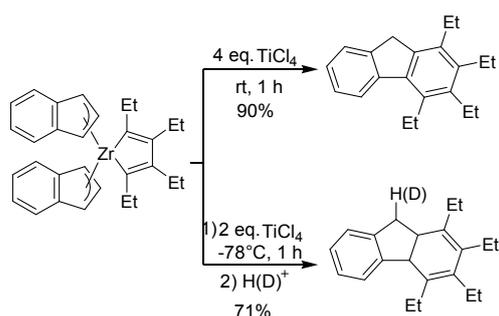


(4) インデニル基が関与する分子内環化付加反応の開発。

はじめに、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の炭素-炭素結合反応が進行することを見出した。トルエン中で調製したビス (インデニル) ジルコナシクロペンタジエンに四塩化チタンを加えることで、フルオレン誘導体が得られた。この反応を低温で行うと、ジヒドロフルオレン誘導体が得られたことから、この反応の機構は、まずジエン部位とインデニル基との間で環化付加が起こり、引き続きβ水素脱離によ

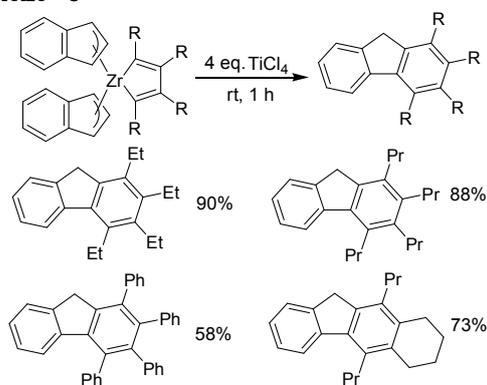
ってフルオレン骨格が生成していると推測される。

Scheme 8



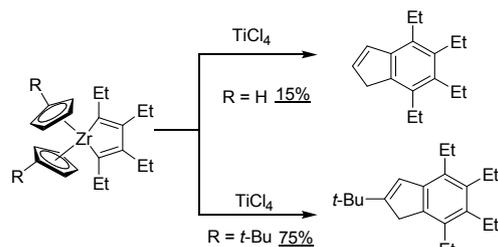
さらにこの反応を種々のジルコナシクロペンタジエンに対し適用したところ、一連の非対称フルオレン誘導体を得ることに成功した(Scheme 9)。

Scheme 9



(5) シクロペンタジエニル基が関与する分子内環化付加反応の開発。t-ブチル基の置換したシクロペンタジエニル基を有するジルコナシクロペンタジエンに対し、四塩化チタンを加えると、ジルコ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。

Scheme 10

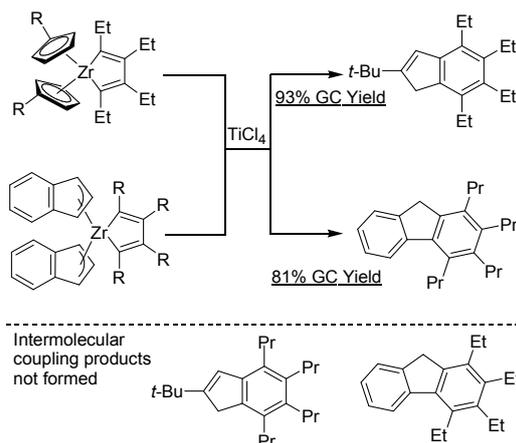


この反応ではシクロペンタジエニル基上の置換基のかさ高さが重要で、よりかさの小さな置換基の場合にはカップリングの収率が著しく減少した(Scheme 10)。

また、二つの異なるジルコナシクロペンタジエンを混合させたあとに四塩化チタンを加える実験を行った(Scheme 11)。生成物は分子内カップリングによっているとことが明らかになった。

Scheme 11

A 'intramolecular coupling' demonstration



本研究では、これらの新しい反応を開発することに成功した。これらも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の反応は有機合成上も興味深い反応であると考えられる。

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 15 件)

- Song, Z.; Hsieh, Y-F.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T., Coupling Reaction of a Cyclopentadienyl Ligand with a Dienyl or Alkenyl Moiety on Titanocene, *Organometallics*, 査読有, 2011, 30(4), 844-851.
- Zhou, L.; Li, S.; Kanno, K.; Takahashi, T., Recent Development for Formation of Aromatic Compounds via Metallacyclopentadienes as Metal-containing Heterocycles, *Heterocycles*, 査読有, 2010, 80(2), 725-738.
- Igarashi, E.; Ren, S.; Kanno, K.; Takahashi, T., Selective Protonation/Iodination of Unsymmetrical Zirconacyclopentadienes, *Chemistry Letters*, 査読有, 2010, 39(4), 350-351.
- Li, S.; Zhou, L.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T., Synthesis of 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-Octasubstituted Pentacenequinone Derivatives and their Conversion into Substituted Pentacenes, *Chemistry--An Asian Journal*, 査読有, 2010, 5(7), 1620-1626.
- Li, S.; Li, Z.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T., Double Homologation Method for Substituted Soluble Pentacenes and Dimerization Behaviors of Pentacenes, *Chemistry--An Asian Journal*, 査読有, 2009, 4(2), 294-301.

6. Zhou, L.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T., Synthesis of Acenes via Coupling of 1,4-Dithiobutadienes with Diiodoarenes in the Presence of CuCl, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 2009, 50(23), 2722-2726.
7. Ren, S.; Igarashi, E.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T., Coupling of the R-Cp or Indenyl Ligand with the Diene Moiety of Bis(substituted cyclopentadienyl)- or Bis(indenyl)zirconacyclopentadienes, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 2009, 131(22), 7492-7493.
8. Li, S.; Qu, H.; Zhou, L.; Kanno, K.; Guo, Q.; Shen, B.; Takahashi, T., Zirconium-Mediated Selective Synthesis of 1,2,4,5-Tetrasubstituted Benzenes from Two Silyl-Substituted Alkynes and One Internal Alkyne, *Organic Letters*, 査読有, 2009, 11(15), 3318-3321.
9. Ni, Y.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T., Zirconium-Mediated Coupling Reaction for Synthesis of Substituted Thiophene-Fused Acenes, *Organic Letters*, 査読有, 2009, 11(16), 3702-3705.
10. Xi, C.; Yan, X.; You, W.; Takahashi, T., Coupling Reactions of Zirconate Complexes Induced by Carbonyl Compounds, *Angewandte Chemie, International Edition*, 査読有, 2009, 48(43), 8120-8123.
11. Kanno, K.; Igarashi, E.; Zhou, L.; Nakajima, K.; Takahashi, T., Selective Linear Triene Formation from Different Alkynes using Zr/Cu system, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 2008, 130(17), 5624-5625.
12. Seri, T.; Qu, H.; Zhou, L.; Kanno, K.; Takahashi, T., Substituent Effects in the Preparation of Naphthacenes by the Coupling Reaction of Diyne-derived Zirconacyclopentadienes with Tetraiodobenzene, *Chemistry--An Asian Journal*, 査読有, 2008, 3(2), 388-392.
13. Xi, C.; Yan, X.; Lai, C.; Kanno, K.; Takahashi, T., Regioselective Zirconophosphination of 1-Alkenes: A Versatile Route for the Synthesis of β -Functionalized Alkyldiphenylphosphine Oxides in the Presence of CuCl, *Organometallics*, 査読有, 2008, 27(15), 3834-3839.
14. Takahashi, T.; Song, Z.; Hsieh, Y-F.; Nakajima, K.; Kanno, K., Once Cleaved C-C Bond Was Reformed: Reversible C-C Bond Cleavage of Dihydroindenyltitanium Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 2008, 130(46), 15236-15237.
15. Zhou, L.; Yamanaka, M.; Kanno, K.; Takahashi, T., Heterocycle Formation from Zirconacycles, *Heterocycles*, 査読有, 2008, 76(2), 923-947.

[学会発表] (計 17 件)

1. パイラデバブラタ、宋志毅、高橋保、ジルコナシクロペンタジエンを経由したオリゴチオフェン誘導体の合成, 第91 日本化学会春季年会, 2011/3/29, 横浜
2. Z. Song, K. Nakajima, K. Kanno, T. Takahashi, Coupling of Cp Ligand with Diene Moiety of Titanacyclopentadienes, The Asian International Symposium (招待講演), 2011/3/28, 横浜
3. T. Takahashi, Zirconium-mediated Linear Alkyne Coupling and Its Application, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010/12/18, Honolulu, Hawaii(USA)
4. Y. Wang, Z. Song, T. Takahashi, Zirconium-mediated Synthesis of Acene Derivatives by Homologation Method and Coupling Method, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010/12/17, Honolulu, Hawaii(USA)
5. Z. Jia, Z. Song, K. Nakajima, K. Kanno and T. Takahashi, Zirconium-mediated Formation of Disilylpentacene and Its Application, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010/12/17, Honolulu, Hawaii(USA)
6. Z. Song, K. Nakajima, K. Kanno and T. Takahashi, Coupling of Cp Ligand with Diene Moiety of Titanacyclopentadienes and Unusual C-C Cleavage, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010/12/17, Honolulu, Hawaii(USA)
7. 王韻華、宋志毅、菅野研一郎、高橋保、Zirconocene Mediated Homologation and Coupling Method to Synthesize Acene Derivatives, 北海道支部 2010 年夏季研究発表会, 2010/7/24, 函館
8. 李石、菅野研一郎、中島清彦、高橋保、ポリアルキル置換ペンタセンの二量化による6,6'-ジペンタセニル誘導体の合成, 第90日本化学会春季年会, 2010/3/29, 大阪
9. 宋志毅、謝宜芳、中島清彦、菅野研一郎、高橋保、ジヒドロインデニルチタン錯体とアミドまたは尿素との反応によるビニルシクロヘプタトリエン誘導体

- の生成, 第90日本化学会春季年会, 2010/3/27, 大阪
10. 五十嵐絵里、菅野研一郎、任申勇、高橋保, 非対称ジルコナシクロペンタジエンの選択的プロトン化/ヨウ素化反応によるモノヨードプタジエン誘導体の合成, 第90日本化学会春季年会, 2010/3/27, 大阪
 11. 五十嵐絵里、任申勇、中島清彦、菅野研一郎、高橋保, 置換ヘプタトリエン誘導体のカルボリチオ化による 7-endo-trig 型環化反応, 第 56 回 有機金属化学討論会, 2009/9/11, 京都
 12. 宋志毅、謝 宜芳、中島清彦、菅野 研一郎、高橋保, ゾベンゼンにより誘起されるビス(シクロペンタジエニル)チタナサイクルにおけるシクロペンタジエニル配位子のカップリング反応, 第 56回有機金属化学討論会, 2009/9/11, 京都
 13. 任申勇、菅野研一郎、中島清彦、高橋保, インデニル配位子による多環式ジルコナシクロペンタジエンの増環反応, 第 89 日本化学会春季年会, 2009/3/29, 船橋市
 14. S. Ren, E. Igarashi, K. Nakajima, K. Kanno, T. Takahashi, Coupling of Cp or Indenyl Ligands with Diene Moieties of Bis(cyclopentadienyl)- or Bis(indenyl)zirconacyclopentadienes, the 2nd GCOE International Symposium, Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science, Catalyst Development Based on Structured Reaction Field, 2008/12/18, 札幌市
 15. S. Ren, E. Igarashi, K. Nakajima, K. Kanno and T. Takahashi, Coupling of Cp or Indenyl Ligands with Diene Moieties of Bis(cyclopentadienyl)- or Bis(indenyl)zirconacyclopentadienes, CRC International Symposium on Bio-interface and Biomass Conversion, 2008/10/30, 札幌市
 16. 任申勇、菅野研一郎、高橋保, Formation of Fluorene Derivatives via Intramolecular Coupling in Bis(indenyl)zirconacyclopentadienes, 2008 年日本化学会北海道支部夏季研究発表会, 2008/7/19, 北見市
 17. S. Ren, E. Igarashi, K. Kanno, K. Nakajima, T. Takahashi, Coupling of Indenyl Ligand with Diene Moiety of Bis(indenyl)zirconacyclopentadienes, the 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2008), 2008/7/14, レンヌ (フランス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 保 (TAKAHASHI TAMOTSU)
北海道大学・触媒化学研究センター・教授
研究者番号: 30163273

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし