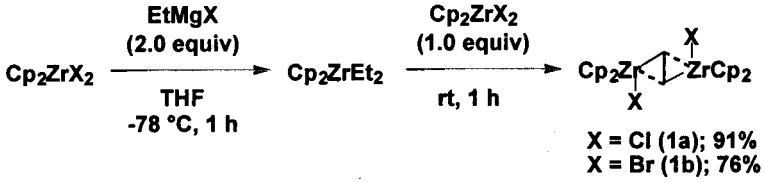
１３０５　ジルコノセン複核エチレン錯体の合成

（北大触セ、愛教大）　○神　将吉・中島清彦・高橋　保

ジルコニウムにオレフィンやアルキンなどの多重結合が配位した錯体は数多く報告されているが、ジルコニウム複核錯体に関してはまだ報告例が少ない。

今回我々はジルコニウム複核エチレン錯体の簡便な合成法を開発した。すなわち、ジルコノセンジハライドに２当量のエチルマグネシウムハライドを反応させジエチルジルコノセンを調製し、続いて１当量のジルコノセンジハライドを加えることにより錯体 **1** が得られた。また、錯体 **1b** の結晶を得ることに成功し、X 線結晶構造解析により構造を決定した。



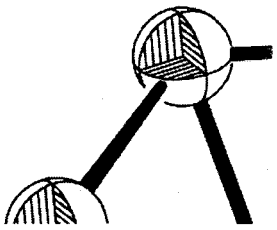
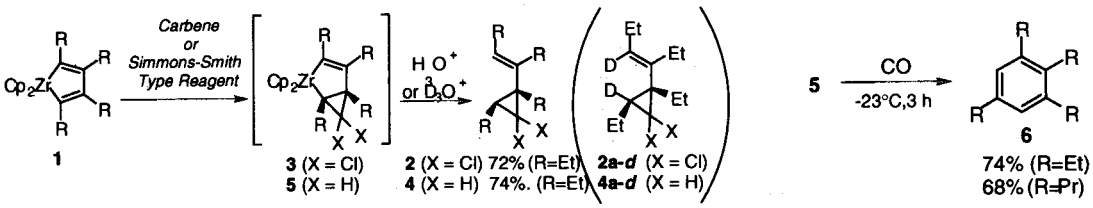


Fig.1 ORTEP drawing of complex **1b**

１３０６　ジルコナシクロペンタジエンの二重結合での反応:ベンゼン誘導体の新規な合成反応

北大触セ　○石川 正憲 霍 守権 高橋 保

ジルコナシクロペンタジエン **1** の反応はこれまで当研究室が数多く報告しているが、これまでの反応箇所は金属-α炭素結合間およびβ炭素-γ炭素結合間での反応であった。しかし、ジルコナサイクルの骨格を保持したままα炭素-β炭素結合間の二重結合を反応させた例は今までにはない。そこで、ジルコナシクロペンタジエン **1** の二重結合での反応を期待して実験を行った。

系中でジクロロカルベンを発生させ、酸で加水分解すると 1,1-ジクロロシクロプロパン誘導体 **2** が生成し、同様に Simmons-Smith 型の反応を行ったところシクロプロパン化した生成物 **4** を与えた。また、両中間体を重水で処理したところジルコニウム-α炭素結合が切断され、そこに D が2つ入った化合物 **2a-*d*,4a-*d*** が生成した。この事実から、やはりジルコナサイクルを保ったまま二重結合とカルベン及び Simmons-Smith 型試薬が反応した中間体 **3,5** が生成していることが示唆される。さらに、Simmons-Smith 型試薬が反応した中間体 **5** に一酸化炭素を作用させたところ驚いたことに 1,2,3,および 5 位に置換基を持つ四置換ベンゼンが生成した。

これまでに当研究室ではジルコナシクロペンタジエンからベンゼン誘導体の合成反応をいくつか開発しているが、本研究では同じジルコナシクロペンタジエンを出発原料から置換基の位置が異なるベンゼン誘導体の生成反応を見い出した。