

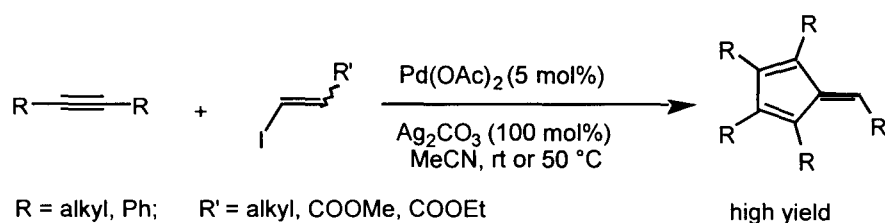
## A405

## パラジウム化合物を用いた触媒的多置換フルベンの合成

(北大触セ)○松村裕司、高 国華、コトラ・マーティン、高橋 保

[目的] シクロペンタジエン誘導体は遷移金属の配位子として盛んに利用されており、特にジルコニウム等の前周期遷移金属錯体ではメタロセン触媒としてオレフィンの重合触媒に用いられている。これらの中で、特にシクロペンタジエニル基とヘテロ元素が架橋した形の配位子をもつ錯体が重合活性などの点から注目されており、我々はこれまでジルコナシクロペンタジエンから任意の置換基を持つこれらの配位子が容易に合成できることを示してきた。今回、これまでのジルコニウムを用いた合成反応が量論反応であったので、より有用な触媒反応への展開をおこなった。

[実験および結果] パラジウム化合物を用いて銀塩存在下、アセチレン類とヨウ化プロペン酸エステルとを反応させることによって触媒的に多置換フルベン類を合成することに成功した。下式に示すように、Pd(OAc)<sub>2</sub> (5 mol%), Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 mol%) 存在下、3-ヨウ化プロペン酸エステルをはじめとするヨウ化化合物と2-置換アルキンをアセトニトリル中、室温で反応させることにより高収率多置換フルベンが得られた。



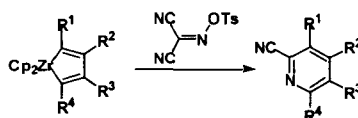
## A406

## ジルコナサイクルへの不飽和結合の直接挿入による含窒素複素環合成

(北大触セ)○伊藤大地、劉 元紅、徐 峰、中島清彦、高橋 保

[目的] ジルコナサイクルは2価のジルコニウム上で2分子のアルキンやアルケンをカップリングさせることで容易に得ることができるが、これらジルコナシクロペンタジエン等から6員環ヘテロサイクルを合成する方法はまだ見いだされていない。今回、ジルコナシクロペンタジエンとヘテロ元素を含む不飽和化合物との反応により6員環ヘテロサイクルの合成法の開発を目指した。

[実験および結果] ジルコナシクロペンタジエンを系中で発生させ、これにニトリル基をふたつ持つイミンを反応させたところピリジン誘導体が収率良く生成するを見いだした。この反応では通常当研究室で開発してきた銅塩やニッケル錯体などへのトランスメタル化反応を必要としない。



また、ジルコナシクロペンタジエンに対して、塩化銅 (I) を作用させた後、アゾカルボン酸エステルを反応させることでピリダジン誘導体を合成することにも成功した。

