

## 5 員環ジルコナシクロアレン・アルキンのヒドロメタル化反応

(上智大院理工<sup>1)</sup>) ○伊東 沙姫<sup>1</sup>、望月 菖里<sup>1</sup>、鈴木 教之<sup>1</sup>

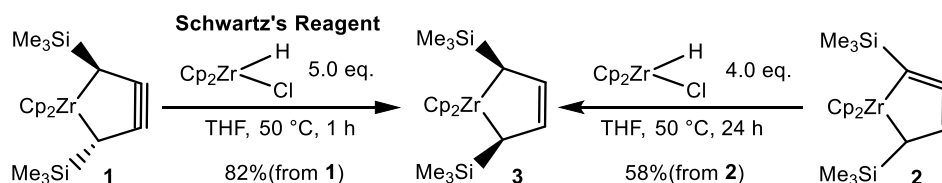
Hydrometallation of Five-membered zirconacycloallenes and alkynes ○(<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Sophia University) Saki Ito<sup>1</sup>, Ayari Mochizuki<sup>1</sup>, Noriyuki Suzuki<sup>1</sup>)

In general, five-membered cyclic alkyne and allenes are unstable. We reported that 1-zirconacyclopent-3-yne **1** and 1-zirconacyclopenta-2,3-dienes **2** can be obtained as unexpectedly stable compounds. The reactivity of these compounds has been studied, although addition reaction towards the unsaturated bonds have not been well examined. In this study, we report the reactions of **1** and **2** with metal hydride species. Complex **1** bearing silyl groups reacted with 5 equiv of  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$  at 50 °C and the solution was observed by NMR. To our surprise, the hydrogenated products **3** were obtained (82%), although no  $\text{H}_2$  or  $\text{H}^+$  were added to the reaction mixture. Complex **2** also gave **3** in the reaction with  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ . The study using dideuterated **1** and **2**, no H/D exchange with Zr-H were observed. These results suggested that the reactions proceed via double hydrozirconation followed by elimination of a dinuclear zirconium complex.

**Keywords** : cycloalkyne; cycloallene; zirconium; hydrometallation

一般に五員環アレンや五員環アルキンは不安定と考えられてきた。当研究室では、環を構成する炭素の1つが金属に置き換わったメタラサイクル化合物 **1, 2** が、安定に存在しうることを報告し<sup>1,2)</sup>、反応性を検討してきた。しかし **1, 2** の不飽和結合の反応性はあまり検討されていない。本研究では、**1** や **2** と金属ヒドリド種との反応を検討した。

シリル置換基を持つ **1** を様々な条件下で 5 当量の  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$  を加えて 50 °C で攪拌したのち反応液を NMR で観察した。このとき水素  $\text{H}_2$  の添加や加水分解処理を行わないにもかかわらず、 $\text{H}_2$  が付加した **3** が得られた(82%)。ヒドロジルコネーションした生成物は得られなかった。また、錯体 **2** との反応でも同様に **3** が得られた。重水素化された **1-*d*<sub>2</sub>** や **2-*d*<sub>2</sub>** を用いると、対応する **3-*d*<sub>2</sub>** がそれぞれ 56%, 83% で得られ、出発錯体と Zr-H 種との H/D 交換は見られなかった。これらの結果から、本反応では 2 分子の  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$  が付加した後 Zr 二核錯体が脱離する機構が考えられる。一方で置換基の無い **2** を用いると、対応する **3** は得られなかったため、シリル基が反応で重要な役割を果たしていることが示唆された<sup>3)</sup>。



1) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science*, **2002**, 295, 660–663.

2) N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5198–5202.

3) N. Suzuki, S. Ban, A. Mochizuki, S. Ito, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 16265–16272.