

タングステン錯体を触媒とするアルキンとシクロプロペンの[2+2+1]-環化付加反応によるシクロペンタジエン誘導体の合成

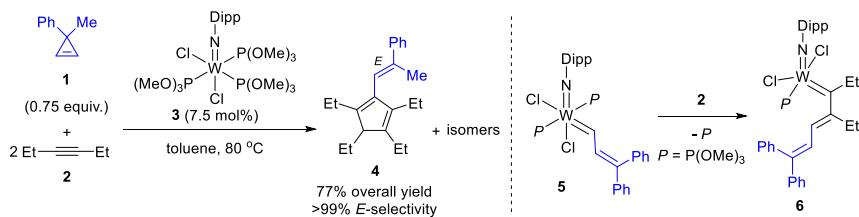
(阪大院基礎工¹・阪大院工²) ○秋山 拓弥¹・山本 晶¹・笠原 汰央¹・草本 哲郎¹・
 劔 隼人²

Tungsten-Catalyzed Synthesis of Multisubstituted Cyclopentadienes from Internal Alkynes and 3,3-Disubstituted Cyclopropenes (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Takuya Akiyama,¹ Akira Yamamoto,¹ Tao Kasahara,¹ Tetsuro Kusamoto,¹ Hayato Tsurugi²

Schrock-type alkylidene complexes have attracted much attention in the field of organometallic chemistry due to their high reactivity as catalysts and reagents for C-C multiple bond-forming reactions. [2+2+1]-Cycloaddition reactions of metal alkylidene complexes and two equiv. of alkynes are particularly interest for synthesizing multisubstituted cyclopentadienes, although a catalytic protocol for the cyclopentadiene formation has rarely been investigated. Herein, we report that imidotungsten(IV) complex catalyzes a [2+2+1]-cycloaddition reaction of 3,3-disubstituted cyclopropenes and two equiv. of alkynes, leading to multisubstituted cyclopentadienes. DFT calculations and isolations of reaction intermediates revealed the reaction mechanism, in which following two reactions, C-C bond cleavage of the cyclopropene by low-valent tungsten complex to form (imido)tungsten alkenylalkylidene complex and subsequent metathesis with alkynes, are involved during the catalytic cycle.

Keywords : Tungsten; Alkylidene complex; Cyclopentadiene; Cycloaddition reaction; Cyclopropene

シュロック型アルキリデン錯体は不飽和結合とのメタセシス反応に対して高い反応性を示し、オレフィンメタセシス反応やアルキンのメタセシス重合など、多岐にわたる有機変換反応の触媒あるいは当量試薬として広く利用されてきた。一方、金属アルキリデン錯体と 2 分子のアルキンとのカップリング反応では [2+2+1]-環化付加反応が進行し、多置換シクロペンタジエン誘導体を与えるものの、その触媒化に成功した例はごくわずか見られるのみである¹。今回われわれは、四価タングステンイミド錯体 **3** を触媒とすることでアルキン **2** とシクロプロペン **1** の [2+2+1]-環化付加反応が進行し、多置換シクロペンタジエン誘導体 **4** が得られることを見出した。さらに、ジフェニルシクロプロペンと **3** から得られるアルケニルアルキリデン錯体 **5** はアルキン **2** とのメタセシス反応によりジエニルアルキリデン錯体 **6** を与えることから、アルキリデン錯体とアルキンのメタセシス反応が本触媒反応の素反応として含まれることを明らかにした。



1) Akiyama, T.; Kusamoto, T.; Mashima, K.; Tsurugi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 33338-33348.