

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350022

研究課題名(和文) 不飽和環状有機金属化合物の歪んだ sp 炭素の性質を利用する機能性分子の創製

研究課題名(英文) Syntheses of functional molecules using highly strained sp-carbon atoms in unsaturated cyclic organometallic compounds

研究代表者

鈴木 教之 (Suzuki, Noriyuki)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：90241231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000 円、(間接経費) 4,440,000 円

研究成果の概要(和文)：4族遷移金属とクムレン化合物が形成する共役型5員環アルキン錯体の合成と構造・反応について検討した他、共役エンインを用いた反応により5員環アレン錯体を用いて歪んだsp炭素をもつ環状不飽和化合物の構造と物生・反応性を検討した。[5]クムレンはE/Z異性化エネルギーが低く一方の異性体を単離するのは困難であった。代表者らはE体を単離・構造決定し、錯体形成によりZ体を捕捉することに成功した。また環状構造と $\eta^2$ -配位を相互変換するハプトトロピックな反応挙動を見出し、置換基の立体が反応性に大きく影響することがわかった。また、5員環アレン錯体の簡便な合成法として共役エンインを出発とする反応を見出した。

研究成果の概要(英文)：We studied on the synthesis, structure and reactivity on conjugated five-membered alkyne complexes derived from group 4 metals and cumulene derivatives. We also investigated five-membered cyclic allenes that are formed from conjugated enynes on the property of highly strained sp carbon in the cyclic unsaturated compounds. It is difficult to isolate one of the isomers of E/Z-[5]cumulenes because of low barrier for isomerization. We succeeded in isolation of the E-isomer and trapping the Z-isomer as a metal complex. Haptotropic interconversion between cyclic structure and  $\eta^2$ -coordination was also examined and the effect of steric environment of the substituents were found. We have found facile preparative method of five-membered cyclic allene from conjugated enyne.

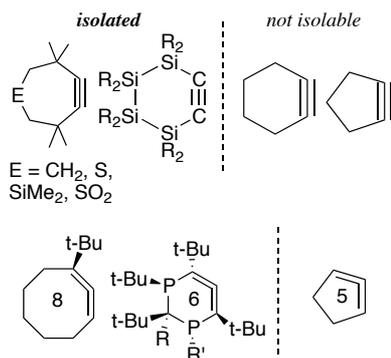
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

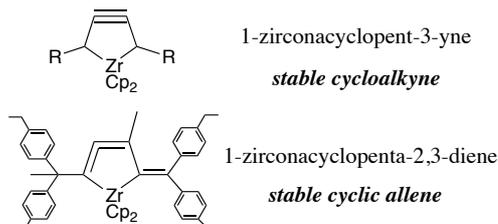
キーワード：ジルコニウム 環状アレン カルベン エンイン 複素環

### 1. 研究開始当初の背景

一般に、小員環の環状アルキン類や環状アレン類は  $sp$  炭素原子周りに生じる歪みのため不安定である。現在までに単離された炭化水素の環状アルキンは、7員環のシクロヘプテンが最も小さい。複素環においては含ケイ素6員環の単離例があるが、これが今までに単離された最も小さい環状アルキンだった。環状アレンもほぼ同様であり、5員環のシクロペンテン、シクロアレンについては、いくつかの合成法が報告されているが単離された例は全くなかった(下図)。



2002年我々は遷移金属を含む5員環アルキンが容易に合成でき、安定に単離できることを見出した(下式)。(Science, 2002, 295, 660) 4族遷移金属の還元種と1,2,3-ブタトリエンとの反応により1-メタラ-3-シクロペンテン化合物が得られる。また我々は5員環アレンについても、2008年に遷移金属を含む安定な化合物の合成と構造決定に成功した(Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 5198)。しかしながらこれらの化合物群は全く新しい構造を有しており、その化学的、物理的性質についてはほとんど知られていなかった。

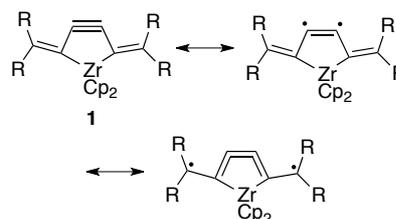


これらの錯体において出発物質となる基質は1,2,3-ブタトリエン化合物や共役エンインであるが、このような直線上に共役した化合物は、二電子酸化・還元により集積ポリエン構造とポリイン構造を行き来する。こうした挙動を示すこれらの化合物群は分子デバイス、非線形光学材料などへの応用が期待でき、酸化還元挙動を含めてその反応性に興味を持たれていた。

### 2. 研究の目的

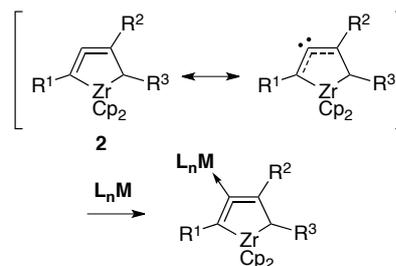
本研究は、上記のユニークな構造を有する5員環有機金属アルキンおよびアレン化合物に共通する歪んだ  $sp$  炭素原子に着目し、以下の点に関して検討を行うことを目的とした。

(1)共役系5員環アルキン化合物における  $\pi$  電子の非局在化効果を利用した、安定なジアニオン、ジカチオンまたはビラジカル種の発現とその物性、応用の可能性を調べる。研究代表者らは最近、5員環アルキンを共役系におくことを考え、[5]クムレンを用いて共役5員環アルキン **1** を合成した。これらは期待通り反応性に富み、例えばアルカリ金属により二電子還元を受け安定なジアニオン種を生成した。炭化水素の環状アルキンにおける検討では、歪んだ三重結合中の  $sp$  炭素はラジカル性を帯びており、環状アルキンがビラジカルとしての性質を有することが提案されている。しかしこれらの環状アルキンは非常に高い反応性を有しており、実験的に確認することは困難であった。



そこで本研究では、化合物 **1** の類縁体を種々合成し、ビラジカルとしての性質を有するもの、あるいはビラジカル等価体としての反応性を示すものを探索し、比較的安定なビラジカル種の創出と共に、それらを安定化すると期待される置換基を導入することによりこれらの単離と同定を試みた。こうした化学種は各種反応試剤によりさらなる新規不飽和環状化合物へと変換することが期待される。またこれらビラジカル種やジアニオン種は、ポリアセチレン等の導電性分子におけるソリトン、ポーラロンモデルとみなすことができるかもしれず、化合物 **1** そのものの導電性の発現の可能性もひらけると考えた。

(2)研究代表者らが最近見出した5員環アレン化合物 **2** は、歪んだアレン構造を有しており、これもまた不安定とされてきた化学種である。曲がったアレンにおいては、中心の  $sp$  炭素がカルベン種の性質を有することが知られている。近年 Bertrand らが報告した曲がったアレンにおいても同様の報告がされている(G. Bertrand et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 5411.)。



本研究においては、5員環アレン化合物 **2** について、種々の5員環アレン化合物の合成を可能にする、より一般性の高いルートからの合成法を開発することを目指した。さらに得

られた化合物についてアレンの中心  $sp$  炭素のカルベン性を検討することを目的とした。具体的には遷移金属錯体との反応を行い、遷移金属へ配位するかを明らかにしようと試みた。種々の類縁体の合成が可能であり、置換基  $R$  として複素原子やアリール基等を導入するほか、中心金属としてジルコニウム以外の4族金属あるいは他族の金属等も試みるなど多様なチューニングが可能である。窒素などのヘテロ原子を含むカルベン配位子を用いた触媒反応の研究は近年著しい発展を遂げているが、その多くは既知の基本骨格をもつカルベン配位子を用いている。遷移金属を環に含むカルベンという新規な骨格を持つ配位子は未知であり、前周期遷移金属と後周期遷移金属の協同効果も相まって新たな触媒機能を引き出すことが期待される。

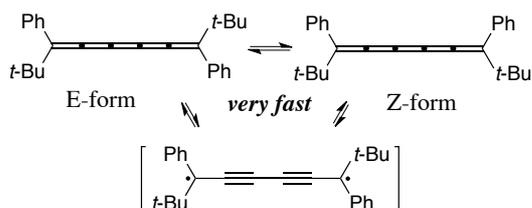
### 3. 研究の方法

研究体制は、大学院生及び学部4年生を主とするグループで通常3名から5名が常時研究に携わった。

種々の[5]クムレン、共役エンインを合成し、ジルコノセンを主とする4族金属メタロセンとの錯体形成を検討した。生成した化合物についてはNMR, IRなどの分光学的解析に加え、X線結晶構造解析により分子構造を決定することを目指した。空気中の酸素、水分に不安定な中間体・生成物が多いため、備品として循環型グローブボックスを購入し不活性雰囲気下での容易な取り扱いを可能にした。熱力学的解析、速度論的な解析は主にNMR装置を用いて行い、温度可変測定から求めた。錯体と各種有機反応剤、加水分解物などの解析に際しては、ガスクロマトグラフィ、質量分析などを用いて同定・定量し、カラムクロマトグラフィなどの手段を用いて単離精製し、分光学的解析に供した。

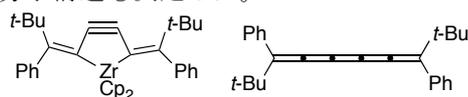
### 4. 研究成果

様々な[5]クムレンを合成し、その錯体の合成と単離に成功した。中でも、二種の異なる置換基を両端に持つ[5]クムレンにおいて、その異性体の単離に初めて成功した。[5]クムレンはE体とZ体の異性化速度がきわめて速いために、どちらか一方を単離した例がこれまでなかった(下式)。その遷移状態としては共鳴安定化されたビラジカル種が考えられる。



我々は、tert-ブチル基とフェニル基を持つ[5]クムレンにおいて、エーテル溶液からE体のみが結晶として得られることを見出し、その分子構造を決定した。さらに、Z体につ

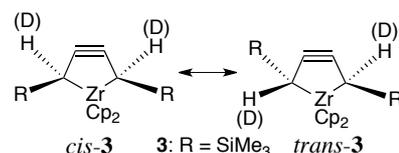
いてはジルコニウム錯体へ配位した共役5員環アルキン錯体とすることで単離に成功、その分子構造も決定した。



#### Structurally Characterized

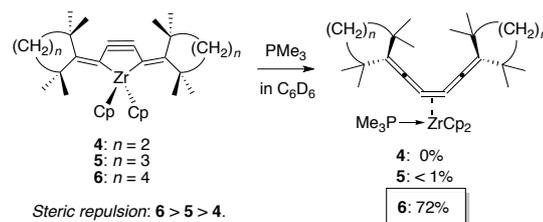
上記Z体の錯体はその異性化が非常に遅いことがわかり、ビラジカル種の安定性が配位子の[5]クムレンと比べてかなり低いことが明らかとなった。

また5員環アルキン錯体と関連して以下の異性化機構について検討した。(Z)-[3]クムレンから合成した錯体3は反応当初 cis-3 であるが、溶液中で徐々に trans 体に異性化する。その機構については不明な点が多かった。



我々は反応の速度式がジルコニウム種について一次であることを見出し、また重水素化した[3]クムレンを合成し、その錯体の異性化速度について速度論的同位体効果を調べたところ2倍弱の  $k_H/k_D$  比があることを見出した。このことから異性化反応は単核種における水素引き抜きを経て進行することが示唆された。

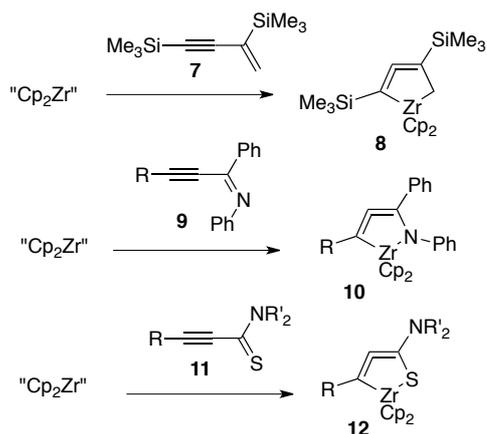
[5]クムレンの錯体は、5員環構造と  $\eta^2$ -錯体が確認されているが、その要因は明らかでなかった(*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2050)。そこで立体環境がわずかに異なる[5]クムレンを系統的に合成し、その錯体4, 5, 6のハプトトロピックな反応性を検討した。



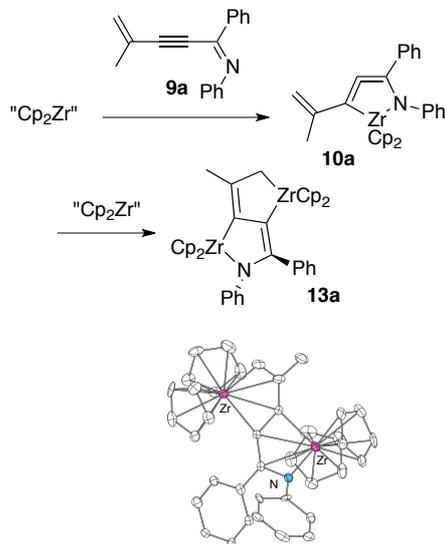
興味深いことに、置換基の環員数が6の錯体5と7員環置換基を持つ6では反応性が著しく異なり6のみが  $\eta^2$ -配位錯体を収率よく与えることがわかった。反応途中で5の  $\eta^2$ -錯体も溶液中で確認されたが、その不安定性のために単離には至らなかった。

5員環アレン錯体の合成方法は限られていたが、従来のプロトコルに従えば共役エンインの配位により得られるはずであった。しかしこれまでの検討ではエンインから高収率で5員環アレンが得られた例がなかった。我々は、エンインの置換基を選択することで配位の選択性を制御できると考え、嵩高い置換基を持つエンイン7を用い、錯体8を収率よく得

られることを見出した。



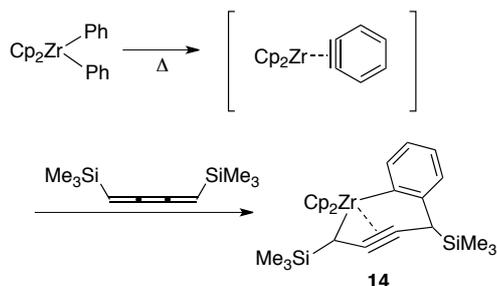
さらに、窒素、硫黄を含む **7** の類縁体である **9**, **11** を出発物質としたところ、対応する複素環アレン錯体 **10**, **12** が得られることを見出した。さらに、不飽和置換基を有する **10a** との反応においては二当量のジルコノセン種が反応し、二核錯体 **13a** が得られた。



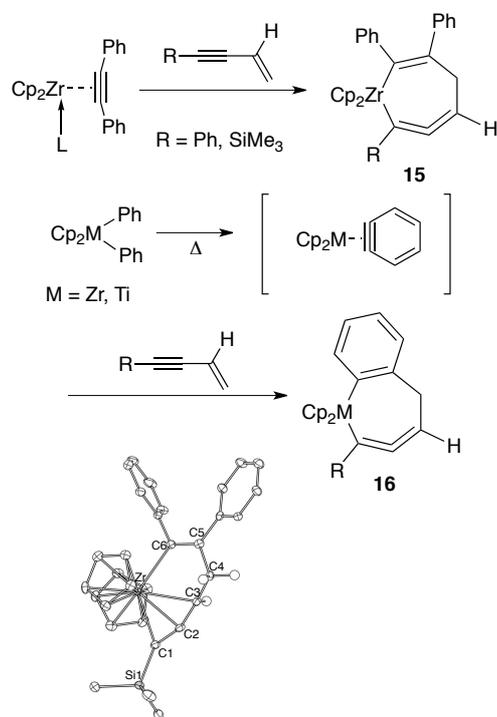
錯体 **13a** の分子構造

二核錯体 **13a** においては、**10a** におけるアレンの中心炭素が形式上二番目のジルコニウムに配位しており、環状アレンのカルベン性を示す一助であると言える。

さらに、5員環アルキン、アレンを拡張して種々の7員環不飽和錯体の合成を達成した。以前我々は、ジルコニウム上のアルキンと[3]クムレンが[1+2+4]環化し7員環アルキンを与えることを速報で報告した。本研究ではさらに、不安定なベンザインとのカップリングによるアルキン錯体 **14** の合成に成功したほか、チタンを含む7員環アルキン化合物の合成に初めて成功した。X線結晶構造解析から明らかとなった7員環アルキン錯体の分子構造から、三重結合は折れ曲がった構造をとっており中心金属への配位が示唆された。



また、アルキンと共役エンインの金属上でのカップリングにより、7員環アレン錯体が見出されることを見出した。アルキンと共役エンインの反応は位置選択的であり、他の異性体がほとんど見られなかった。生成した化合物においてアレン部位と金属の相互作用があることが結晶構造解析からも明らかになった。



錯体 **15** の分子構造

以上まとめると、4族遷移金属とクムレン化合物が形成する共役型5員環アルキン錯体の合成と構造・反応について検討した他、共役エンインを用いた反応により5員環アレン錯体を用いて歪んだsp炭素をもつ環状不飽和化合物の構造と物性・反応性を検討した。[5]クムレンはE/Z異性化エネルギーが低く一方の異性体を単離するのは困難であった。代表者らはE体を単離・構造決定し、錯体形成によりZ体を捕捉することに成功した。また環状構造とη<sup>2</sup>-配位を相互変換するハプトトロピックな反応挙動を見出し、置換基の立体が反応性に大きく影響することがわかった。また、5員環アレン錯体の簡便な合成法として共役エンインを出発とする反応を見出した。

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 18 件)

1. “Synthesis and structure of seven-membered metallacycloalkynes” Noriyuki Suzuki, Takashi Tsuchiya, Naoto Aihara, Masakazu Iwasaki, Masahiko Saburi, Teiji Chihara, Yoshiro Masuyama, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 347–356. (査読有り)

2. “Synthesis of Seven-membered Cyclic Allenes, 1-Zirconacyclohepta-2,3,6-trienes, from Alkynes and 1-En-3-yne” Noriyuki Suzuki, Takashi Tsuchiya, Yoshiro Masuyama, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 741–742, 91–96. (査読有り)

3. “Studies on The Mechanism for Stereoisomerization of 1-Zirconacyclopent-3-yne Compounds” Noriyuki Suzuki, Kosuke Nishimura, Nozomu Ohara, Masayoshi Nishiura, Yoshiro Masuyama, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 696, 4321-4326. (査読有り)

4. “Facile Formation of Five-membered N-heterocyclic Zirconacycloalleneoids” Santhosh Kumar Podiyanchari, Roland Fröhlich, Constantin G. Daniliuc, Jeffrey L. Petersen, Gerald Kehr, Gerhard Erker, Noriyuki Suzuki, Shin Yuasa, Keita Hagimori, Shota Inoue, Takumi Asada, Takahiko Takemoto, Yoshiro Masuyama, *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 10811-10816. (査読有り)

5. “Straightforward Synthesis of Five-Membered Metallacycloallenes; 1-Zirconacyclopenta-2,3-diene Compounds Derived from 1,3-Enynes” Noriyuki Suzuki, Taichiro Shimura, Yoshio Sakaguchi, Yoshiro Masuyama *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83 (9), 1781-1788. (査読有り)

6. “Characterization of the *E* Isomer of Tetrasubstituted [5]Cumulene and Trapping of the *Z* Isomer as a Zirconocene Complex” Noriyuki Suzuki, Nozomu Ohara, Kosuke Nishimura, Yoshio Sakaguchi, Shinkoh Nanbu, Sohei Fukui, Hirotaka Nagao, Yoshiro Masuyama, *Organometallics*, **2011**, 30, 3544-3548. (査読有り)

[学会発表] (計 41 件)

1. 栗田理華子・浅田拓海・鈴木教之・増山芳郎「金属を含む環状アレン錯体の合成」日本化学会第 94 春季年会 2PB-034, 2014 年 3 月 28 日名古屋大学 (名古屋)

2. Noriyuki Suzuki (招待講演), “Five- and Seven-membered Metallacycloallenes” International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (Dec. 1-5, 2013, Beijing, China)

3. 浅田拓海・湯浅伸・鈴木教之・増山芳郎「遷移金属と N, S 原子を含む 5 員環アレンの合成」日本化学会秋季事業-第 3 回 CSJ 化学フェスタ P1-86, 2013 年 10 月 21 日, 船堀ホール(東京)

4. 土屋貴志・鈴木教之・増山芳郎「アルキンと 1,3-エンインからの安定な七員環アレン化合物の合成」第 60 回有機金属化学討論会 P1A-06, 2013 年 9 月 12 日, 学習院大学(東京)

5. Noriyuki Suzuki, Takashi Tsuchiya, Yoshiro Masuyama, “Synthesis of Seven-membered Cyclic Allenes That Consist of Organometallic Compounds” The 15th Asian Chemical Congress (Aug. 19-23, 2013, Singapore)

6. Kenji Haraga, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama, “Synthesis and Structure of Heterobimetallic Complexes Bearing O,N,O-N,N-Multidentate Ligands” The 15th Asian Chemical Congress (Aug. 19-23, 2013, Singapore)

7. Takumi Asada, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama “Synthesis and Structure of Small Cyclic Allenes That Contain Nitrogen and Zirconium Atoms” The 15th Asian Chemical Congress (Aug. 19-23, 2013, Singapore)

8. Noriyuki Suzuki (招待講演) “Synthesis of Five-membered Cycloallenes with Organometallics” Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012 (October 19-21, 2012, Siem Reap, Cambodia)

9. 湯浅伸・萩森圭太・井上翔太・浅田拓海・竹元貴彦・鈴木教之・増山芳郎「ジルコニウムと窒素原子を含む 5 員環アレン化合物の合成」第 59 回有機金属化学討論会 P3A-03, 2012 年 9 月 15 日, 大阪大学(吹田)

10. Noriyuki Suzuki, Shota Inoue, Takao Yoshitani, Yoshiro Masuyama, “Steric Effects On Haptotropic Shift in Zirconocene Complexes Of [5]Cumulene Derivatives” XXV International Conference on Organometallic Chemistry, (Lisbon, Portugal, 2012, 9. 2-7).

11. 黒田康司・金子真弘・鈴木教之・増山芳郎「ブタトリエンと共役エノンのエン反応」日本化学会第 92 回春季年会 1K5-58, 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学(神奈川)

12. 吉谷孝雄・鈴木教之・増山芳郎「[5]クム

レン類のジルコニウム錯体におけるハプトトロピックな配位挙動」日本化学会第 92 回春季年会 1PB-32, 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学(神奈川)

13. Noriyuki Suzuki (招待講演) “Transition metal complexes of cumulene derivatives” 14th Asian Chemical Congress (Bangkok, Thailand, 2011, 9. 5-8)

14. 西村公佑・大原 望・鈴木教之・増山芳郎 「5 員環アルキン錯体における cis/trans 異性化反応の機構」日本化学会第 91 回春季年会 1PB-204, 2011 年 3 月 26 日神奈川大学(横浜)(震災のため中止)

15. Noriyuki Suzuki (招待講演) “Five-Membered Metallacycloalkynes and Metallacycloallenes” Pacifichem 2010 (Honolulu, USA, 2010. Dec. 14-21)

16. Nozomu Ohara, Kosuke Nishimura, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki, “Zirconium complex of (*Z*)-substituted [5]cumulene” Pacifichem 2010 (Honolulu, USA, 2010. Dec. 14-21)

17. Takashi Tsuchiya, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki “Synthesis and reactivity of seven-membered cycloalkyne complexes” Pacifichem 2010 (Honolulu, USA, 2010. Dec. 14-21)

18. Taichiro Shimura, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki “Five-membered Metallacycloallene Compounds Derived from 1,3-Enynes” Pacifichem 2010 (Honolulu, USA, 2010. Dec. 14-21)

19. Noriyuki Suzuki (招待講演) “Synthesis of Five-Membered Metallacycloallenes And Their Reactivity” The 11th Eurasia Conference for Chemical Science (The Dead Sea, Jordan, 2010. 10. 5-10)

20. 大原 望・西村公佑・増山芳郎・鈴木教之 「(*E*)-置換[5]クムレンの単離と *Z*-異性体のジルコニウム錯体形成」第 57 回有機金属化学討論会 P1B-19, 2010 年 9 月 16 日中央大学(八王子)

21. Noriyuki Suzuki (招待講演) “Metallacyclic Compounds Derived from Group 4 Metals and [*n*]Cumulenes (*n* = 3, 5)” The 27th Congress of Chinese Chemical Society (Xiamen, June, 20, 2010)

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕(計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ

<http://www.mls.sophia.ac.jp/~orgsynth/publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 教之 (SUZUKI, Noriyuki)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：9 0 2 4 1 2 3 1

(2) 研究分担者

なし