

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05791

研究課題名(和文) 有機金属五員環不飽和分子中の高歪み型sp炭素原子がもつ特異的反応性の検討と応用

研究課題名(英文) Investigation of the reactivity of highly-strained sp-carbon atom in organometallic five-membered unsaturated molecules and its application

研究代表者

鈴木 教之 (Suzuki, Noriyuki)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90241231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年代表者らは、五員環構造のアレン化合物でありながら安定に合成・単離が可能な分子である有機ジルコニウム化合物を見出した。これらは低原子価のジルコニウム錯体に共役エンイン類が配位することにより1-ジルコナシクロペンタ-2,3-ジエン構造を形成する。本研究では、この特異な構造を有する化合物群についてその性質・反応性を検討した。高い歪みを持つアレン中央の四級炭素がカルベン性を有することを期待し、他金属原子への配位を試みた。また不飽和炭化水素部位の反応性を検討したところ種々求核付加反応へ適用できることを見出した。イソシアネートエステルとの反応ではアレン部位をもつアミドを合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安定な五員環アレン化合物は2008年に代表者らが初めて報告したが、それまで五員環アレンは不安定で単離できないというのが有機化学の常識であった。それゆえこの化合物の性質、反応性についてはいまだに多く知られていない。この特異な構造を有する化合物についてつまびらかにすることは今後の構造有機化学的な理解の上で学術的意義が大きい。さらにこれらの分子を種々の有機合成反応へ利用できる例を示したことにより、官能基を有する不飽和炭化水素の新たな合成方法を見出した点において社会的意義を有する

研究成果の概要(英文)：We recently developed novel organozirconium compounds that have a five-membered cyclic allene structure. These compounds are surprisingly stable despite their highly strained structure, and were prepared from low-valent zirconium complexes and 1,3-enyne compounds. In this study, we investigated their property and reactivity on carbene-like character of center-carbon of the allene moiety. Nucleophilic addition of the unsaturated hydrocarbyl part to isocyanate esters, for example, afforded amide of allene moieties.

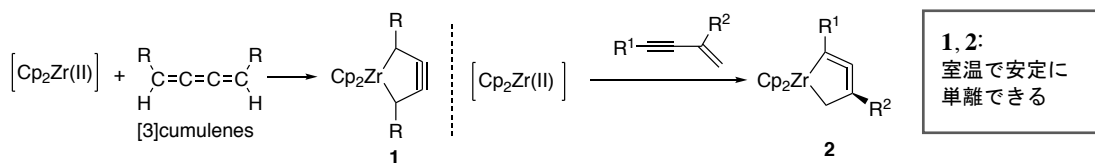
研究分野：有機金属化学

キーワード：高歪み環状不飽和炭化水素 ジルコニウム 五員環アレン アミド

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

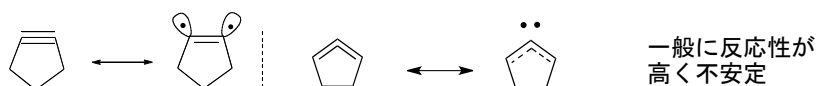
1. 研究開始当初の背景

一般にアルキン化合物は、三重結合まわりの直線性のため小さい環構造をとることが困難である。単離例のある炭化水素環では七員環アルキンが最も小さく、五員環アルキン(シクロペンチン)類は極めて短寿命で不安定な化学種であるとされてきた。しかし代表者らは近年、五員環構造を有する安定な有機金属アルキン化合物(メタラシクロペンチン) **1** が高収率で容易に合成できることを見出した(下式)。驚くべきことにこれらの化合物は結晶として単離可能であり、我々は X 線回折によりその分子構造を決定することに成功した。

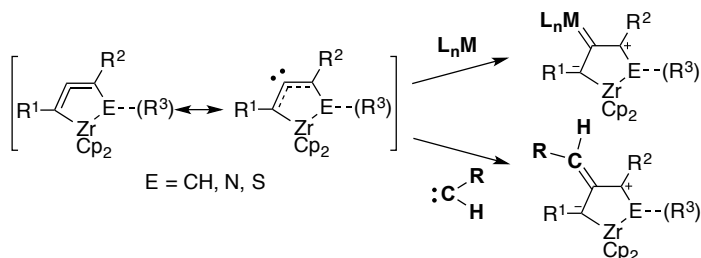


代表者らは、この分子がもつ高度に歪んだ sp 炭素に興味を持ち研究を続ける中で、同じく歪んだ sp 炭素であるアレン構造をもつ五員環 **2** の合成と単離にも成功した。最近では G. Erker, U. Rosenthal らが活発に研究しているが、反応性について十分に解明されたとは言いがたい。

これらの五員環アルキン、五員環アレンは、本来 180°であるべき結合角が 150°と大きく歪んでいる。一般に歪んだアルキンの sp 炭素にはピラジカル性があるとされる。また N-ヘテロサイクリックカルベンに見られるように、歪んだアレンの sp 炭素はカルベン性を有する。

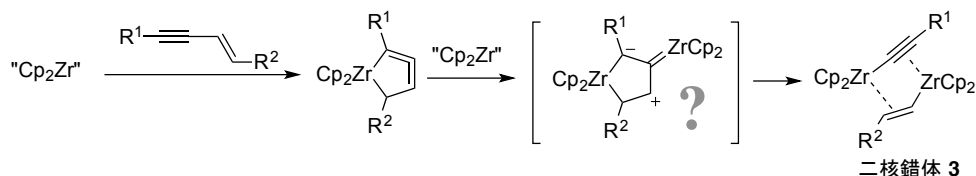


本研究では、本来は非常に反応性が高く不安定であると考えられる五員環不飽和化合物について、高い歪みを有する sp 炭素がもつカルベン性に注目し、低原子価金属種や活性炭素カルベン種との反応性を検討し、新たなカルベン錯体と触媒機能・反応性を見出すことを目的とした。



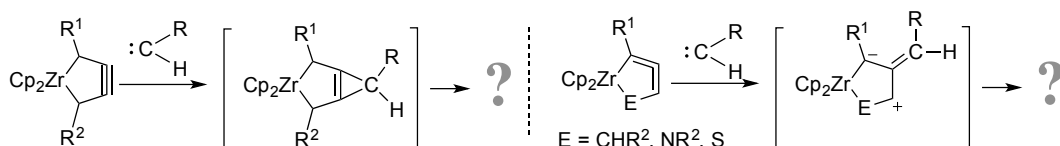
2. 研究の目的

近年代表者らは、上式の化合物 **2** の合成法としてさらに様々な置換 1,3-エンイン類を出発として種々の類縁体を収率よく合成することに成功している。これらの検討の中で、二等量の金属を用いた場合に 1,3-エンインの炭素—炭素結合切断を伴った新たな二核錯体 **3** が形成することを見出した(下式)。同様の錯体は 2013 年に G. Erker らが報告しているが(G. Erker et al., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 14673)、この二核錯体 **3** の生成においてアレン部位が Zr 原子に配位することが反応のきっかけとなっているのか、あるいは配位した 1,3-エンインが解離してから二分子の Cp<sub>2</sub>Zr と反応するのかは明らかになっていない。



これまでに、環状アレン錯体 **2** と他金属との安定な二核錯体は報告されていない。我々の検討においても、錯体 **2** と Cu, Ni などの金属錯体との反応を試みてきたが、成功していない。そこで、錯体の立体的・電子的環境を修飾し錯体 **2** から二核錯体 **3** に至る中間状態を安定化できないか、検討した。

また、炭素カルベン種は C=C 結合を介して二分子が結合することが知られている。そこで安定化されたカルベン前駆体として知られるジアゾアルカン類 N<sub>2</sub>CHR と、五員環アルキン、五員環アレン類との反応を試みた。この反応では炭素—炭素結合の生成とそれに続く転位反応が考えられ、どのような化学種が生成するか興味を持たれる。ひいては NHC と類似の触媒性能を有するかについて、いくつかの既知の触媒反応をモデルとして検討をおこなった。



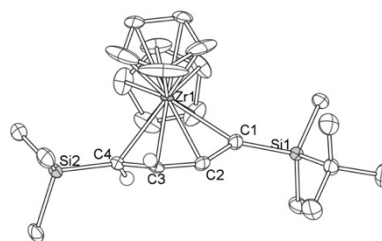
### 3. 研究の方法

五員環アレン構造を持つ有機ジルコニウム化合物において、アレン部位がカルベン様の性質を持つかの検討を行う上でカルボニル化合物との反応は重要である。*N*-ヘテロサイクリックカルベンに知られるように、アルデヒドとの反応でいわゆる **Breslow** 中間体を形成し、カルボニル炭素に求核性を付与することが出来ることが知られている。五員環アレン化合物においてはこれまで、ケトンとの反応において炭化水素部位の求核的付加反応が進行し、加水分解後にアルコール化合物を与えることを報告しているが、同様の反応をアルデヒドで試みたところ、反応物が消失するにもかかわらずケトンの反応と類似の化合物が一切得られてこないという現象が見られていた。我々は、アルデヒドとの反応においてはケトンと異なる反応が進行し、**Breslow** 中間体形成に類似の反応が起こっているのではないかと推察した。そこで、錯体 **2** と各種のカルボニル類縁体との反応を行い、生成する化学種について検討した。またカルベンを簡便に発生させる前駆体として知られる各種ジアゾアルカン類との反応を試み、その生成物を検討した。さらに、複核錯体の形成機構を検討するために、還元性の高いヒドリド種のジルコニウム錯体と五員環アレン化合物との反応を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 各種五員環アレンの合成と構造

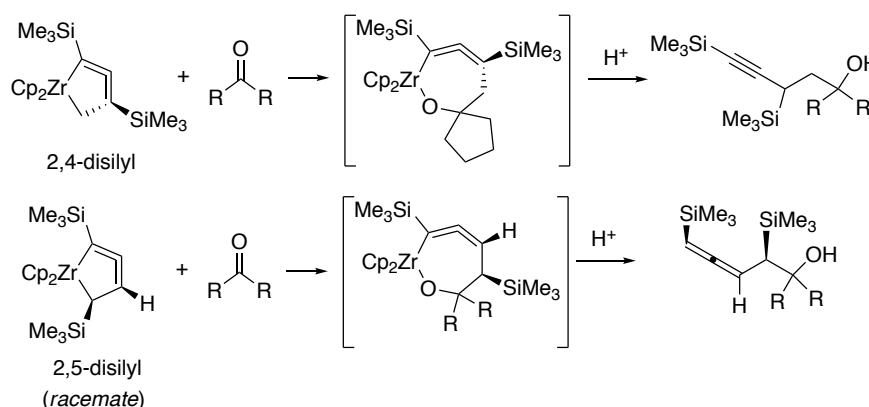
検討にあたり、これまでに報告のないものを含め高い置換基を有する五員環アレンの合成を試みた。興味深いことに、*tert*-ブチルジメチルシリル基のようなかなり高い置換基を 2,5 位に有する錯体も安定に存在することが分かった。また、2 位と 5 位に異なる置換基を有する「非対称」な五員環アレンの合成にも成功した (右図)。また、チタン錯体を出発とした類縁体の合成にも初めて成功した。その構造はジルコニウム錯体と類似しているが、金属-炭素結合長がやや短い傾向が見られた。



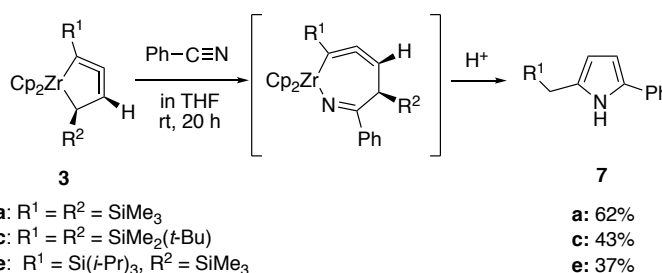
2,5-位に  $\text{Me}_3\text{Si}$ ,  $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$  基を有する「非対称」な五員環アレンの分子構造

#### (2) カルボニル化合物及び類似体との反応

アルデヒドとの反応生成物の単離と同定は以前からの課題であった。本研究において条件を変えて検討したが、同定単離には至らなかった。反応性の低いアルデヒドを選択するなど反応条件にさらなる工夫が必要である。種々検討の中で、ケトンとの反応においては、加水分解後の生成物が出発錯体の置換基の位置に依存することを見出した。すなわち、2,4-二置換錯体から出発するとアルキン部位を持つアルコールを与えたのに対し、2,5-二置換錯体からはアレン部位を持つアルコールが得られた (下式)

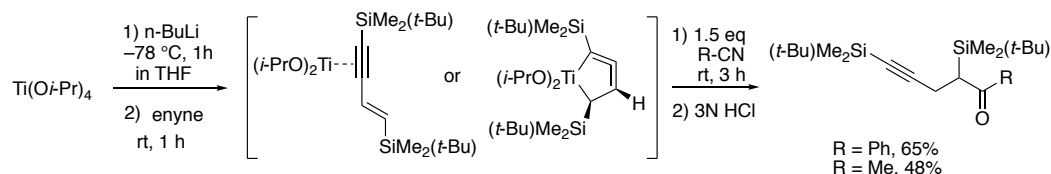


さらに種々の求電子剤との反応を検討したところ、これまで五員環アレン化合物から得られた報告例のない化合物群が生成した。ニトリルとの反応で、加水分解後ケトンを与えることは既に報告していたが、2,5-二置換錯体との反応では、加水分解後にピロール類を与えた。このとき一つのシリル基が脱離しており、従来にない機構を経ていると考えられる。

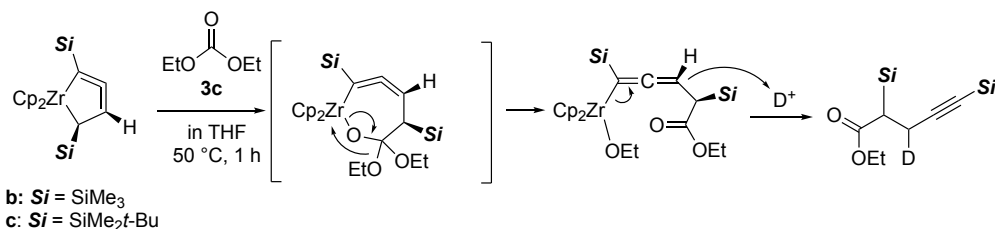


上記(1)にて、チタン錯体が生成したことを受け、チタンのアルコキシドから出発する反応を検討した。この場合は、ニトリルとの反応において既報と同様加水分解後にケトンを与えた。中間

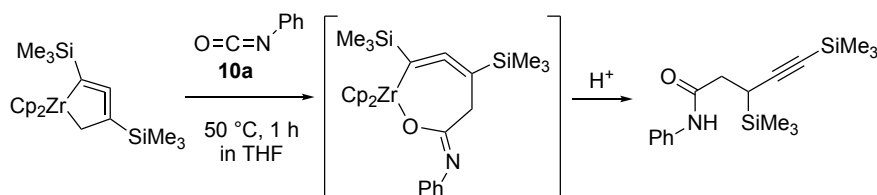
体として五員環アレンを経由しているかは明らかでないが、類似の反応が進行している事は興味深い。



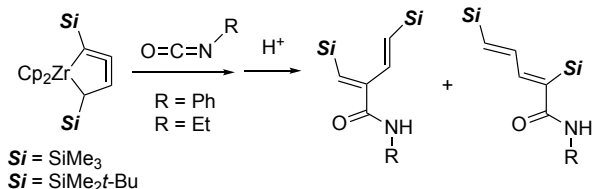
また、カルボン酸エステルとの反応ではケトンを与えた。これらはやや低収率にとどまったが、炭酸エステルとの反応においては、エステル類が良好な収率で得られることが分かった(下式)。



この反応ではアレン類でなくアルキン部位をもつ生成物を与える。おそらく中間体においてβ位にあるアルコキシ基が金属へ転位し、その後γ位での加水分解が起こると考えられ、重水素化実験の結果もこれを支持した。さらにイソシアン酸との反応ではアミドが得られた。含窒素化合物の合成はこれまで例が少なく、五員環アレン化合物からアミドを得る反応は初めてである(下式)。

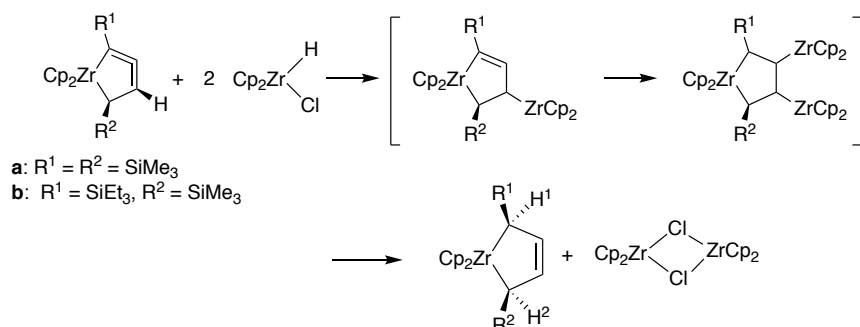


この反応も置換基の位置に依存し、上記では2,4-二置換錯体からアルキン部位をもつアミドが得られるのに対し、2,5-二置換錯体からは、ジェン部位をもつアミドが得られた(下式)。正この反応は位置選択性が低くその有用性は疑問が残るため今後の検討が必要である。

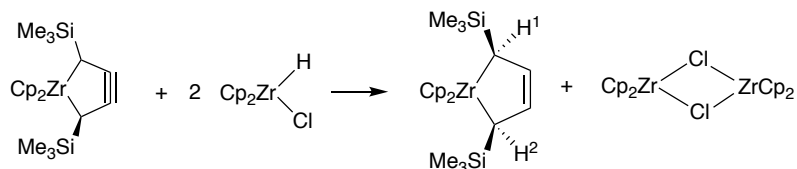


### (3) ジルコニウムヒドリド種との反応

還元性を有するヒドリド種のジルコニウム錯体として知られる Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl 通称 Schwartz 試薬との反応を試みたところ、反応溶液の <sup>1</sup>H NMR から特異的な水素のシグナルが観察された。これらは以前報告されたジルコノセン-ブタジェン錯体と類似していた。非対称な二つの置換基を有する下式 **b** を用いて反応を行うと生成物においても非対称な分子となったことからこの事実が支持された。二分子のヒドリド種が付加した後 Zr(III)が複核錯体として脱離した機構が考えられる。

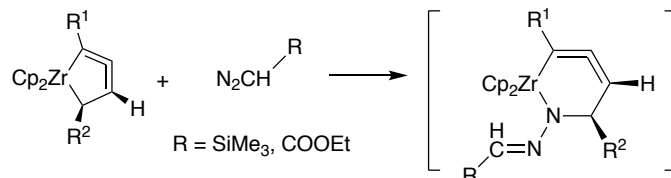


さらに興味深いことに、ジルコニウムを含む五員環アルケン錯体からも同じ生成物が得られた(下式)。二種の錯体は同じ不飽和度を有するので、これらの反応機構は同じ中間体を経ていると考えられる。アルキン、アレン部位への Schwartz 試薬のダブルヒドロメタル化は知られているが、Zr(III)種の2核錯体が脱離してアルケンを与えた例はない。本結果については、さらなる知見を得るために分光学的データの収集が必要であり、今後引き続き検討する予定である。



(4) ジアゾアルカンとの反応

カルベン種を発生させる試薬として有用な  $\text{N}_2\text{CHSiMe}_3$ ,  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$  などのジアゾアルカンとの反応を試みたところ、カルベン種が二重結合に付加したシクロプロパン環の生成は認められず、ジアゾ基が  $\text{Zr-C}$  へ挿入した種と思われるスペクトルが低収率ながら観察された。ジアゾ基の挿入は Whitby らによる報告例があり、反応の様式としては新しくない。



今後  $\text{CH}_2\text{I}_2$  から発生するカルベンについても検討する予定である。

以上、本研究課題において、遷移金属を含む五員環アレン化合物において、歪んだ  $\text{sp}$  炭素のカルベン様性質について種々の検討を行った。現在の時点では明らかにカルベン性の反応を見出すには至っていない。一方で種々求電子剤との反応から興味深い炭素-炭素結合生成反応を見出すことが出来た。また 4 族金属のうち未開拓であったチタン錯体についてもその合成と単離に成功した。さらにヒドリド金属種との反応からこれまでに無い反応性が見出された。特に他金属と形成する複核錯体の可能性はまだ詳細な報告がなく、今後の検討が待たれる。

以上

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Noriyuki Suzuki, Taiga Takabe, Yoshiko Yamauchi, Shun Koyama, Rina Koike, Masahiro Rikukawa, Wei-Ting Liao, Wen-Sheng Peng, Fu-Yu Tsai	4. 巻 75
2. 論文標題 Palladium-catalyzed Mizoroki-Heck reactions in water using thermoresponsive polymer micelles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 1351-1358
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tet.2019.01.047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Noriyuki Suzuki, Rikako Kurita, Akiko Kawamura, Tomoyuki Ono, Yoshiro Masuyama	4. 巻 874
2. 論文標題 Five-membered Zircona- and Titanacycloallenes; Their Diverse Reactivity Depending upon The Position of Substituents	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 40-48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jorganchem.2018.08.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Noriyuki, Yoneyama Satoru, Shiba Keisuke, Hasegawa Takeshi, Masuyama Yoshiro	4. 巻 471
2. 論文標題 Synthesis of O,N,O P multidentate ligands and the formation of early-late heterobimetallic complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 355 ~ 363
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ica.2017.11.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Taichi Nakayama, Keisuke Shiba, Noriyuki Suzuki
2. 発表標題 Synthesis of O,N,O-P Multidentate Ligand And Heterobimetallic Complexes
3. 学会等名 The 2019 Asian Chemical Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月 蒼里・小野智之・細谷誠・鈴木教之
2. 発表標題 ジルコノセン五員環アレン錯体を出発とするエステル・アミド類の合成
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miyu Miyoshi, Keisuke Shiba, Noriyuki Suzuki
2. 発表標題 Synthesis of heterobimetallic complex bearing O,N,O-N,N multidentate ligands
3. 学会等名 7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nao Tsunoda, Koki Nanase, Tatsuki Shimamura, Noriyuki Suzuki
2. 発表標題 Synthesis of O,N,O-multidentate ligands bearing a nitrile and oxazole
3. 学会等名 7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野智之、細谷 誠、増山芳郎、鈴木 教之
2. 発表標題 ジルコニウム五員環アレン錯体と銅塩のトランスメタル化反応を用いた共役エンインへの炭素 - 炭素結合生成反応
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	増山 芳郎 (Masuyama Yoshiro)		
研究協力者	栗田 理華子 (Kurita Rikako)		
研究協力者	河村 亜希子 (Kawamura Akiko)		
研究協力者	小野 智之 (Ono Tomoyuki)		
研究協力者	細谷 誠 (Hosoya Makoto)		
研究協力者	望月 蒼里 (Mochizuki Ayari)		