

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2006 年～2009 年

課題番号：18550065

研究課題名(和文) 含金属小環状アルキン化合物を基盤とする新規な機能性分子の構築

研究課題名(英文) Synthesis of Novel Functional Molecules based on Metallacyclic Alkynes

研究代表者 鈴木 教之

独立行政法人理化学研究所・化学分析チーム・専任研究員

研究者番号：90241231

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学・前周期遷移金属・シクロアルキン

1. 研究計画の概要

最近我々は遷移金属を含む5員環化合物においては、環状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。すなわち、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得られる1-メタラ-3-シクロペンチン化合物である。しかしながらこ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い。こ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・還元によりブタト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されるため研究の対象となっている。

本研究では、共役ポリイン、ポリエン化合物を遷移金属と反応させ5員環構造を有する錯体を形成することによって、電子の授受を可能にし、新規な機能性を有する分子を創製することを目的とする。遷移金属錯体へ配位する共役不飽和配位子として、金属末端ポリインや、二重結合の集積した[5]クムレン系共役分子を用いることにより、得られる5員環アルキン化合物もまた共役系を有することが期待される。そうして得られる分子は酸化還元により多様な電子状態をとりうると思われる。

2. 研究の進捗状況

これまでに種々の[5]クムレン化合物を合成した。特に芳香環を有するクムレン化合物は溶媒への溶解性がきわめて低く溶液中で金属錯体と反応させることが困難であるが、

我々は p-位にエチル基をもつベンゼン環を置換基とする[5]クムレンを合成した。この分子は適度な溶解性と結晶性を併せ持ち、かつ室温で適度に安定である。この新規なクムレンと低原子価ジルコニウム錯体との反応により、共役した三重結合を有する5員環アルキン化合物が合成できることを見出した。この共役5員環アルキンの分子構造は単結晶構造解析により明らかにされ、三重結合の長さが非共役系に比べてやや長いことがわかった。この分子における電子密度の分布を高エネルギー放射線回折を用いて明らかにする試みを現在おこなっているが、非共役系よりも共役系分子の方がより5員環らしい構造を有するという興味深い結果が得られてきている。この化合物が末端置換基として芳香環を有する場合には還元反応を容易に受け、ジアニオン種を生成する。この性質を利用して各種求電子剤との反応を試みたところ、5員環のアルケン化合物やアレン化合物へ変換できることを見出した。これは、5員環アルキン化合物の新たな反応パターンとして興味深い。さらに5員環アレンは、これまでその生成が予想されながらも実験的に合成・単離された報告例がなかった。一方、金属末端ポリインの合成は現在検討中である。これまでにいくつかの遷移金属錯体を原料としてそれらの複核錯体の合成を試みた。しかしながら生成物の不安定性のため単離に至らず、その錯体を用いた5員環多核錯体の生成は現在のところ確認できていない。

さらに、*tert*-ブチル基のような嵩高い置換基を有する[5]クムレンを用いて金属錯体を形成した場合、生成する錯体は5員環アルキン構造とπ-配位アルケン錯体の構造の両方

を取り得ることが明らかとなった。これら二つの化学種は双方へ相互変換する。こうした線形ポリエン、ポリインを配位子とする錯体におけるハプトトロピックな挙動はほとんど知られていなかった。[5]クムレンのように細長い分子の折りたたみ挙動は、あたかもハサミのような動きを生み出す。さらにハサミの刃に当たる部分に二重結合の電子を有することから、原子またはイオンを捕捉する分子素子として機能する可能性を有することが期待される。

3. 現在までの達成度

これまでの検討から、[5]クムレンを配位子とする5員環アルキン錯体が還元反応を容易に受けられることを見出した。また、動的に折りたたみ挙動を示す分子を合成し、その構造を明らかにできた。これらの成果は新たな分子が電子デバイスや分子機械などの素子として機能しうる潜在的可能性を秘めていることを示唆しており、当初の計画である機能性分子の構築という目的に合致した結果を得ている。しかしながら酸化反応については同定可能な生成物を与える酸化剤を見出していない。また、金属末端ポリインについては計画の達成にはまだいたっておらず、多核金属錯体における金属の酸化還元能を活用した分子素子の開発へつなげる計画は未達であり、今後のさらなる検討を要する。以上のことから現在までに当初の研究目的の半分程度は達成できたと考える。残りの計画も順次進行中であり、それらの達成度合いを例えるならば山頂目指して六合目から七合目に達しているといえる。

4. 今後の研究の推進方策

現在我々が手にしている共役系5員環アルキン化合物について、その酸化還元挙動をさらに明らかにするために配位子である[5]クムレンとそれが形成する金属錯体について電気化学的な検討を行う。還元反応については種々の金属還元剤を試み反応の多様性を評価する一方で、酸化反応については予想されるジカチオン種を生成する分子と、それに見合う穏和な酸化剤を探索する。

ハサミ型挙動を示す分子について、金属原子、イオンを捕捉ターゲットとしてホスト・ゲスト反応が起こるか、その際基質特異性を示すかなどの検討を行う。また分子の動きについても、中性配位子の存在以外に、光、熱、などの外部刺激をトリガーとする反応を実現できるか探索する。

金属末端ポリインの合成は、用いる遷移金属の種類を多数試みることにより実現可能であると考えている。既知の反応を参考にして複核ポリイン化合物を合成し、5員環状錯体化合物の合成へ近づけたい。

5. 代表的な研究成果

(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 9 件)

“1,1,6,6-Tetra(4-ethylphenyl)-1,2,3,4,5-hexapentaene” N. Suzuki, D. Hashizume, T. Chihara, *Acta Crystallogr. E*. **2007**, *E63*, o3436.

“Nucleophilic Reactivity of 1-Zirconacyclopent-3-yne; Carbon-carbon bond formation with aldehydes” N. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirose, T. Chihara, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5317-5321.

“Transformation of 1-Zirconacyclopent-3-yne, a Five-Membered Cycloalkyne, into 1-Zirconacyclopent-3-ene and Formal “1-Zirconacyclopenta-2,3-dienes” N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198-5202.

“Reversible Haptotropic Shift in Zirconocene-Hexapentaene Complexes” N. Suzuki, D. Hashizume, H. Yoshida, M. Tezuka, K. Ida, S. Nagashima, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2050-2051.

〔学会発表〕(計 4 件)

「ヘキサペンタエンから合成したをジルコナシクロペンチン錯体の反応性」日本化学会第88春季年会(東京、2008年3月)鈴木教之、橋爪大輔、越野広雪、千原貞次

「ジルコノセン・ヘキサペンタエン錯体におけるハプトトロピックな挙動」第58回錯体化学討論会(金沢、2008年9月)鈴木教之、橋爪大輔、井田圭亮、長島佐代子、千原貞次
“1-Zirconacyclopent-3-yne prepared from hexapentaenes” Noriyuki Suzuki, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Koshino, Teiji Chihara, XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, OC102 (2008 July 13-18, Rennes, France)

〔その他〕

理研 Research Highlight 記事

<http://www.rikenresearch.riken.jp/japan/research/524/>