

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2009
 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 small metallacycloalkynes
 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

研究成果の概要 (和文)：

近年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かった。本研究では、共役系を有する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に成功した。すなわち遷移金属錯体へ配位する共役不飽和配位子として、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し、得られる分子は酸化還元により多様な反応性を示した。

研究成果の概要 (英文)：

We recently reported versatile synthesis of stable five-membered cycloalkyne compounds that include one transition metal atom in the cyclic structures. These compounds are prepared from low-valent group 4 transition metal species and 1,2,3-butatriene derivatives. The chemical and physical properties of these novel compounds, however, have not been known. In this study we prepared conjugated system of the five-membered metallacycloalkyne compounds using highly cumulated polyenes, so that the resulted compounds showed redox characters and new functional properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,000,000	0	
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
総計	3,600,000	780,000	4,380,000

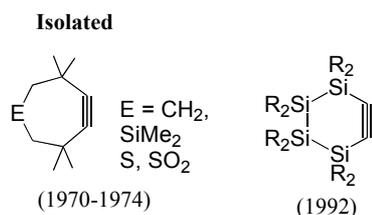
研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

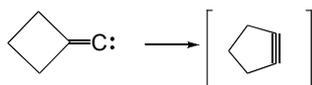
キーワード：有機金属錯体・ジルコニウム・環状アルキン・クムレン

1. 研究開始当初の背景

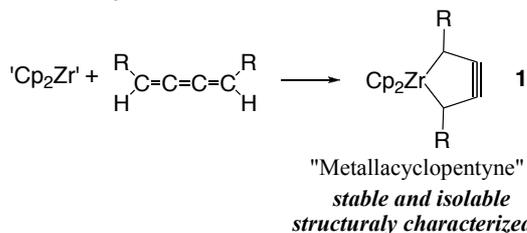
一般に、小員環の環状アルキン類は三重結合周りの歪みのため不安定である。現在までに単離された炭化水素の環状アルキンは、7員環のシクロヘプチンが最も小さい。複素環においては含ケイ素6員環の単離例があるが、これが今までに単離された最も小さい環状アルキンだった。5員環のシクロペンチン類については、いくつかの合成法が報告されているが単離された例は2002年まで全くなかった(下図)。



Not Isolated (Short lived)



2002年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。(N. Suzuki et al., *Science*, **2002**, 295, 660)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かった。

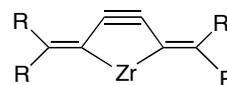


この錯体において出発物質となる基質は1,2,3-ブタトリエン化合物であるが、このような直線上に共役した化合物は、二電子酸化・還元によりブタトリエン構造とポリイン構造を行き来する。こうした挙動を示すこれらの化合物群は分子デバイス、非線形光学材料などへの応用が期待されるため研究の対象となっている。

2. 研究の目的

本研究では、さらに高次に不飽和結合の集積したクムレン化合物誘導体と、低原子価の遷移金属錯体を反応させることにより、含金属

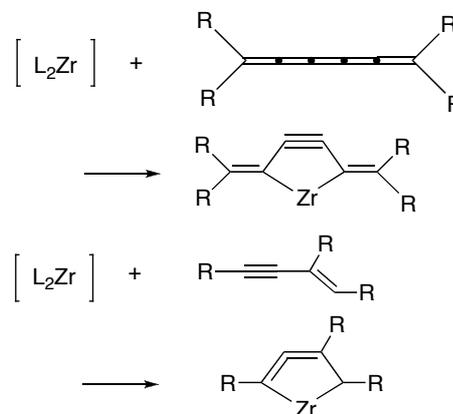
5員環アルキン構造を有する新規な共役系分子の合成を目指した。さらに、得られる共役系分子の酸化還元挙動について化学的・物理的な観点から検討し、その性質を明らかにすることを目的とした。5員環アルキン化合物は、一般に不安定なことで知られているが上記に示したような含金属5員環アルキンは極めて安定であり、むしろ反応性に乏しいことがこれまでの検討でわかっている。そこで我々は、本化合物を共役系に拡張することで反応性を付与し、その機能性を引き出すことを考えた。すなわち下記のように三重結合がエキソ型の二重結合と共役する構造をとる分子である。



また上のような構造を実現するために、比較的安定な高次クムレン化合物の合成をおこなった。

3. 研究の方法

一般に高次クムレン化合物や共役エンイン化合物群は高い不飽和性と共役性から機能性分子への応用研究が行われている。本研究においてはこれらの化合物群を配位子とする遷移金属錯体に注目した。得られる化合物もまた共役系を有するため、酸化還元により多様な電子状態をとりうると考えられるためである。遷移金属錯体へ配位する共役不飽和配位子として、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、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考えられる

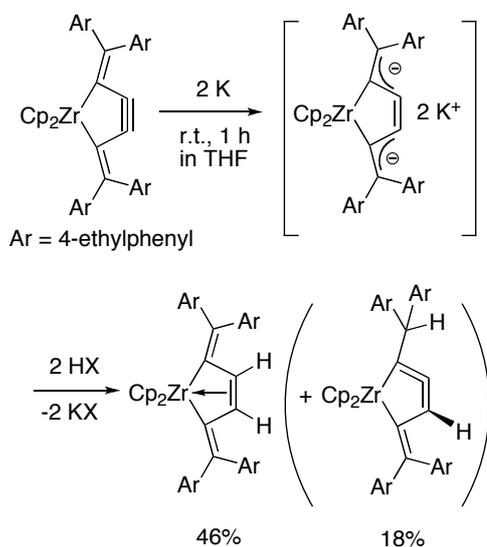


このような分子を構築するために本研究では[5]クムレン以上の高次クムレン化合物を出発物質として必要とするので、溶解性と結晶性を併せ持ち、かつ共役性の高い芳香族置

換基を有する[5]クムレンを用いることとした。さらに、出発物質となる遷移金属化合物として、一般にジルコニウム錯体を用いる場合には根岸試薬が用いられるが、これら[5]クムレンとの望まぬ副反応を防ぐために室温で安定なビスホスフィン錯体を用いることで解決を図った。

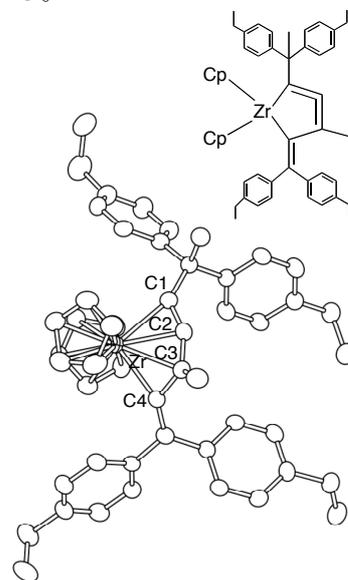
4. 研究成果

本課題研究の方法論に則り我々は、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]クムレンの合成に成功した。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。



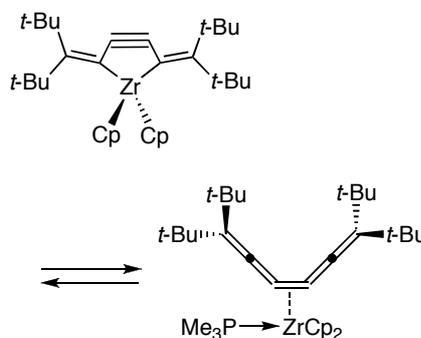
この共役5員環アルキンの分子構造は単結晶構造解析により明らかにされ、三重結合の長さが非共役系に比べてやや長いことがわかった。この分子における電子密度の分布を高エネルギー放射線回折を用いて明らかにする試みを現在おこなっているが、非共役系よりも共役系分子の方がより5員環らしい構造を有するという興味深い結果が得られてきている。この化合物が末端置換基として芳香環を有する場合には還元反応を容易に受け、ジアニオン種を生成する。この性質を利用して各種求電子剤との反応を試みたところ、5員環のアルケン化合物やアレン化合物へ変換できることを見出した。これは、5員環アルキン化合物の新たな反応パターンとして興味深い。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。我々の報

告は、5員環アレン化合物の初めての合成・単離に成功した例として *Angewandte Chemie* 誌において Very Important Paper に選出された。ほぼ同時期に Erker らは全く異なるアプローチから類似構造の5員環アレンを報告している。



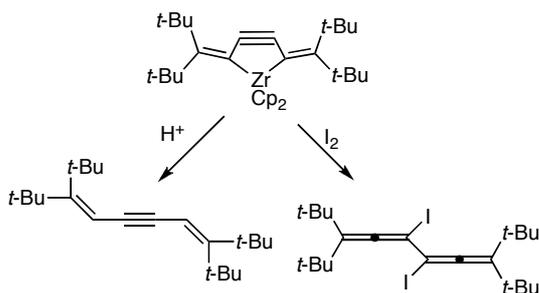
(5員環アレン錯体の分子構造)

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。

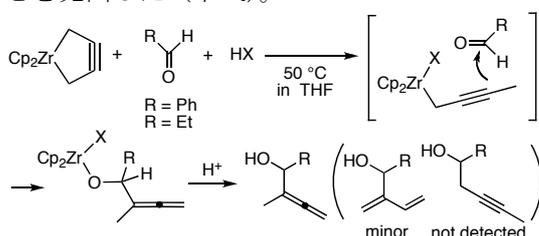


これら二つの化学種は双方へ相互変換する。こうした線形ポリエン、ポリインを配位子とする錯体におけるハプトトロピックな挙動はこれまでほとんど知られていなかった。[5]クムレンのように細長い分子の折りたたみ挙動は、あたかもハサミのような動きを生み出す。さらにハサミの刃に当たる部分に二重結合の π 電子を有することから、原子またはイオンを捕捉する分子素子として機能する可能性を有することが期待される。上に示した反応性の他にも興味深い反応を見出している。例えば *tert*-ブチル基を有する共役系5員環アルキンにおいては酸性で

の加水分解が共役型ジエンインを与えるのに対し、ヨウ素との反応ではビスアレン型化合物をあたることがわかった（下式）。



また、非共役型 5 員環アルキンにおいても、弱酸塩の存在下ではアルデヒドと反応しアレニル型アルコールを生成すること、さらに塩のかさ高さに依存して生成物が異なることを見出した（下式）。



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。

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 12 件）

1. “Nickel-Catalyzed Highly Regio- and Stereo-selective Cross-Trimerization between Triisopropylsilylacetylene and Internal Alkyne Leading to 1,3-Diene-5-yne.” Kenichi Ogata, Hiroyuki Murayama, Jun Sugawara, Noriyuki Suzuki, Shin-ichi Fukuzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3176-3177. (査読有)

2. “Reversible Haptotropic Shift in Zirconocene-Hexapentaene Complexes” Noriyuki Suzuki, Daisuke Hashizume, Hajime Yoshida, Meguru Tezuka, Keisuke Ida, Sayoko Nagashima, Teiji Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2050-2051. (査読有)

3. “環状不飽和構造を有する遷移金属錯体” 鈴木教之 *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2009**, *53*, 43-57. (査読有)

4. “Revised steady-state fluorescence spectrum and nature of the reactive S_1 state of *cis*-stilbene in solution” Takumi Nakamura, Satoshi Takeuchi, Noriyuki Suzuki, Tahei Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 212-215. (査読有)

5. “Reactions of Ruthenium Complexes Having Pyridyl-containing Ligands, 2-pyridine-carboxylato and 2,2'-bipyridine, with Azide Ion: Formation of Nitrido-bridged Diruthenium Complexes” Sayuri Matsumura, Kazunori Shikano, Takao Oi, Noriyuki Suzuki, Hiroataka Nagao, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9125-9127. (査読有)

6. “Phosphine-dependent selective cross-dimerization between terminal alkylacetylene and silylacetylene by Iridium(I) guanidinate complex/phosphine system” Kenichi Ogata, Oji Oka, Akinori Toyoda, Noriyuki Suzuki, Shin-ichi Fukuzawa, *SYNLETT* **2008**, 2663-2666. (査読有)

7. “Transformation of 1-Zirconacyclopent-3-yne, a Five-Membered Cycloalkyne, into 1-Zirconacyclopent-3-ene and Formal “1-Zirconacyclopenta-2,3-dienes” Noriyuki Suzuki, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Koshino, Teiji Chihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198-5202. (査読有)

8. “Synthesis, Crystal Structure, and Chromotropic Properties of Mixed-Ligand Nickel(II) Complexes with 1,3-Diketone and P-N Bidentate Ligands” Machiko Arakawa, Noriyuki Suzuki, Shinobu Kishi, Miki Hasegawa, Keiichi Satoh, Ernst Horn and Yutaka Fukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 127-135. (査読有)

9. “Nucleophilic Reactivity of 1-Zirconacyclopent-3-yne; Carbon-carbon bond formation with aldehydes” Noriyuki Suzuki, Takaaki Watanabe, Takuji Hirose, Teiji Chihara, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5317-5321. (査読有)

10. “1,1,6,6-Tetra(4-ethylphenyl)-1,2,3,4,5-hexapentaene” Noriyuki Suzuki, Daisuke Hashizume, Teiji Chihara, *Acta Crystallogr. E.* **2007**, *E63*, o3436- o3436. (査読有)

11. “安定に単離できる 5 員環アルキン化合物” 鈴木教之 *有機合成化学協会誌*, **2007**, *65*, 347-357. (査読有)

12. “Formation of a Methyleneimine Moiety by a Reaction of an Azide ion, Coordinated to a Ruthenium(II) Complex, with Methyl Iodide” Hiroataka Nagao, Takehiro Kikuchi, Minako Inukai, Akihiro Ueda, Takao Oi, Noriyuki Suzuki, Mikio Yamasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3131-3133. (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1. 福井宗平・和田 亨・田中晃二・鈴木教之・長尾宏隆「イミニウムイオンが配位したルテニウム錯体の生成とアルコールの酸化」日本化学会第 90 回春季年会、2010 年 3 月 29 日、東大阪 (近畿大学)

2. 志村太郎・鈴木教之・増山芳郎「5 員環アレン錯体の 1,3-エンインからの直接的な合成」日本化学会第 90 回春季年会、2010 年 3 月 28 日、東大阪 (近畿大学)

3. 土屋貴志・鈴木教之・増山芳郎「7 員環アルキン錯体の合成と反応性」日本化学会第 90 回春季年会、2010 年 3 月 28 日、東大阪 (近畿大学)

4. 鈴木教之、橋爪大輔、越野広雪、千原貞次「ヘキサペンタエンから合成されるジルコナシクロペンチンとその反応」第 55 回有機金属化学討論会、2008 年 9 月 29 日 大阪

5. 鈴木教之・橋爪大輔・井田圭亮・長島佐代子・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 2008 年 9 月 21 日、金沢

6. Noriyuki Suzuki, “Unprecedented haptotropic shift in [5]cumulene complexes” The 13th Asian Chemical Congress, 2009 年 9 月 15 日、上海

7. Noriyuki Suzuki, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Koshino, Teiji Chihara “1-Zirconacyclopent-3-yne prepared from hexapentaenes” XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, OC102 (2008 July

13-18, Rennes, France)

8. 鈴木教之・橋爪大輔・越野広雪・千原貞次「ヘキサペンタエンから合成した 5 員環アルキン錯体の反応性」日本化学会第 88 春季年会、平成 20 年 3 月 29 日 立教大学 (東京)

9. “Five-membered Cyclic Alkynes Containing Transition Metals” Noriyuki Suzuki, The Inaugural Nigishi-Brown Lectures, Purdue University, West Lafayette, IN, USA 13-16 Sep. 2006

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

理研 Research Highlight 記事

<http://www.rikenresearch.riken.jp/jpn/research/5471> (英語版 : <http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/5470>)

<http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/5762>

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 : 90241231