

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05034

研究課題名(和文) 中員環化合物の合成戦略構築を指向した10員環テトラエン誘導体の性質の解明

研究課題名(英文) Investigations on the properties of medium-sized ring compounds directed to the development of their synthetic strategies

研究代表者

村岡 貴子 (Muraoka, Takako)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40400775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ルイス酸性元素を含む中員環化合物は、合成方法が確立されていないため合成実例はほとんどなく、未開拓の研究領域の1つである。我々は、一般的に5員環ジエン化合物を合成する手法とされている反応を13族元素の1つであるガリウム化合物に施したところ、予想に反して10員環テトラエン誘導体が生成することを見出した。生成物の選択性が5員環ジエンから10員環テトラエンに変わった理由は、ガリウム-炭素結合が分極し、反応中に結合切断と結合生成が容易に進行すること、10員環に安定化相互作用が存在するためであることが分かった。また、10員環テトラエンに電子的・立体的摂動を与えると、5員環や9員環への縮環が進行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素や窒素などの含ヘテロ原子中員環化合物は、様々な員環数の化合物が合成され、陽イオン識別などに利用されるなど、学術的、実践的研究が盛んにおこなわれている。クラウンエーテル類縁体は、孤立電子対を含む電子豊富なヘテロ元素が大きな結合定数を有する陽イオンと優先的に相互作用することで陽イオンを識別している。これらの概念と異なり、中員環内に電子不足のルイス酸性元素を導入して陰イオンを識別する研究は、皆無である。本研究での成果、さらに本研究概念を他のルイス酸性元素化合物に応用することで、含ルイス酸性元素中員環化合物を自在に設計・合成し、陰イオン識別をはじめとする応用利用への可能性が拓かれる。

研究成果の概要(英文)：Medium-sized ring compounds containing Lewis acidic elements are one of the unexplored research areas, as the synthesis method has not been established. When we subjected a gallium compound to a reaction that is generally considered a method for synthesizing 5-membered ring diene compounds, we found that, contrary to expectations, a 10-membered ring tetraene derivative was produced. The reason for the change in the product selectivity from 5-membered ring diene to 10-membered ring tetraene is that the gallium-carbon bonds are polarized and bond cleavage and bond formation easily proceed during the reaction, and that the 10-membered ring contains a stabilizing interaction between gallium and sp² carbon atoms. Furthermore, when electronic and steric perturbations were applied to the 10-membered ring tetraene, ring contractions into 5- and 9-membered rings took place.

研究分野：有機金属化学

キーワード：中員環化合物 ルイス酸性元素 分極性結合 環拡大

1. 研究開始当初の背景

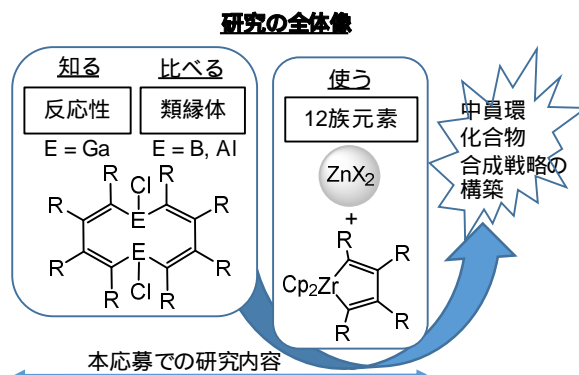
多原子環状化合物のうち、環の大きさが 8 から 11 である化合物を中員環化合物とする。環状化合物の 1 つであるシクロヘキサン(6 員環)は、いす型配座を占めるとひずみがなく安定である。しかし、6 員環を除く 5 から 11 員環化合物は、渡環ひずみ、ねじれひずみ、結合角ひずみが生じるために不安定になる。これらのひずみは 8 から 11 員環で顕著にあらわれ、5 員環や 7 員環と比べて 8 から 11 員環は不安定になる。この性質は、教科書にも記載され、広く化学者に受け入れられている。この一見疑う余地がないと思われる性質であるが、13 族元素を環内に導入することで、安定性の逆転する環状化合物が存在することが、応募者が発見した 1 例を含めて 2 例知られている。これらの例では、ともに 13 族元素であるガリウムやホウ素を環内に含み、通常では 5 員環化合物を生成する反応で 10 員環化合物が選択的に生成する。中員環化合物は、分子内環化反応を利用して合成されることが多い。目的の環状化合物を得るために官能基を適切な位置に導入するため、5 員環化合物と 10 員環化合物の生成が競争的に起こる反応系は元来設計しない。従って、5 員環よりも優先して 10 員環が選択的に生成するという「安定性の逆転」は、現象を認識することも、そのような反応系を発見することもほとんどなかったと考えられる。

2. 研究の目的

我々が発見した例を含めて 2 例知られている、5 員環化合物を生成する反応で 10 員環化合物が選択的に生成する化合物の安定性の逆転は、13 族元素の導入によって生成する 10 員環化合物に何らかの安定化がもたらされていること、さらに 5 員環類縁体化合物の安定性が相対的に低いことを示唆している。従って、この安定化要因を明らかにし、ガリウム以外の 13 族元素や他族の多様な元素でこの安定化機序を再現できれば、含 13 族元素中員環化合物に限らず、ヘテロ元素、金属を含む多様な環状化合物合成のための有効な分子設計指針となりうる。本研究では、「中員環化合物の合成戦略の構築」を指向して、10 員環化合物の性質について明らかにすることを目的とする。

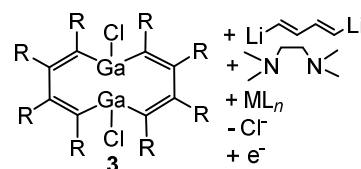
3. 研究の方法

本研究では、「中員環化合物の合成戦略の構築」を指向して、10 員環テトラエン誘導体の「Ga - C 結合の分極」、 「分子内相互作用による安定化」についてさらに知見を得るために、1) 10 員環 3 の反応性の検討、2) 含 13 族元素中員環化合物生成への電子的効果、立体的効果および元素効果の解明を行い、得られた知見を基盤として 3) 含ヘテロ元素中員環化合物合成の予備的検討を行う(研究の全体像参照)。



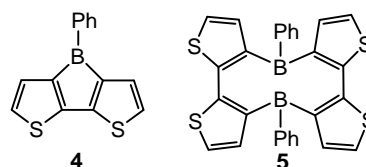
3-1) 10 員環 3 の反応性の検討

これまでの検討で、10 員環 3 に電子的および立体的擾動を与えると、10 員環から他の環状化合物に変換されることが分かってきた。そこで、さらに 3 の性質について知見を得るため、1,4-ジリチオブタジエン誘導体、二座ルイス塩基、配位不飽和遷移金属錯体との反応や、Cl の引抜きおよび還元反応によるイオン性化合物への変換、などを検討する。

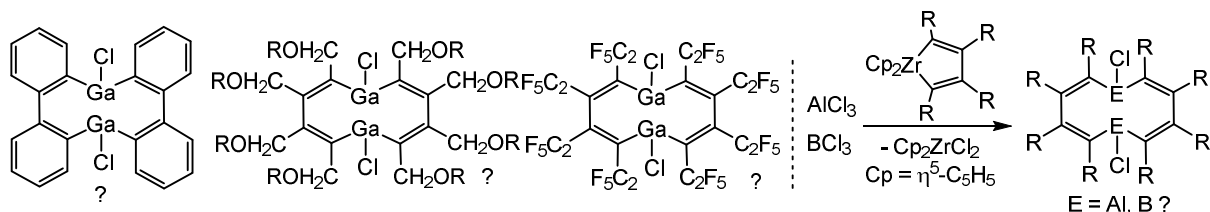


3-2) 含 13 族元素中員環化合物生成への電子的効果、立体的効果および元素効果の解明

ホウ素類縁体では、5 員環ジエン誘導体 4 は生成せず 10 員環テトラエン誘導体 5 が生成する反応が報告されている (Org. Lett. 2019, 21, 109.). 5 が生成する要因は、「4 は反芳香族性が大きく不安定であること」と述べられており、10 員環の生成にはブタジエン骨格にチオフェン環 2 つが縮環していることが必須になる。他方、ガリウム 10 員環誘導体 3 は、R として Me 基や Et 基を有する化合物は合成できるが、他



の置換基を有する基質での反応は検討できていない。このように、含ガリウム化合物 3 と含ホウ素化合物 5 の選択的生成は、全く異なる機序に由来していると考えられる。そこで、10 員環安定化に寄与するジエン上の置換基の電子的および立体的効果について知見を得る目的で、アリール縮環型、電子供与基、および電子求引基が置換した 10 員環の合成を検討する(下図)。さらに元素効果を明らかにするため、ホウ素、アルミニウム類縁体での 10 員環合成反応を行う。



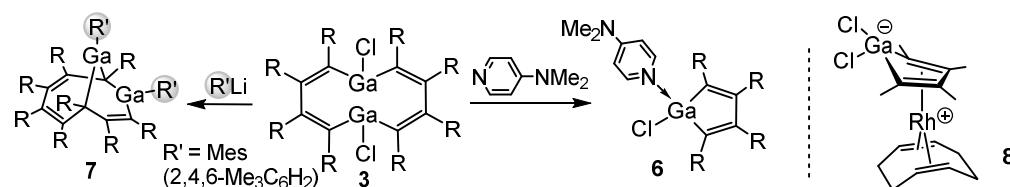
3-3) 含ヘテロ元素中員環化合物合成の予備的検討

化合物中の亜鉛(II)は空軌道が存在し、ルイス酸性を有している。また亜鉛は電気陰性度がガリウムよりも小さく、Zn - C 結合は分極している(Ga; 1.81, Zn; 1.65)。これらの性質は、「E - C 結合の分極」、「分子内相互作用による安定化」が他族元素に対しても安定化要因として機能するのか検証するのに適している。そこで、ZnCl₂ とジルコナシクロペンタジエンとの反応を検討し、生成物の構造を明らかにする。

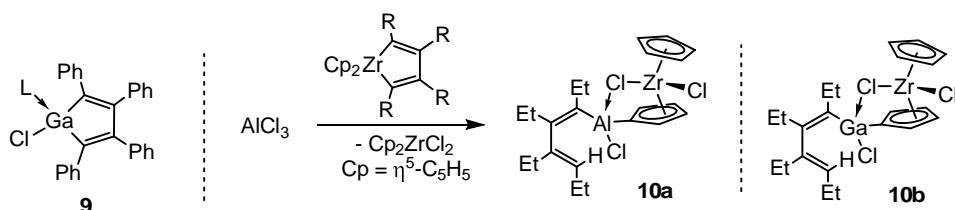
3-1)から 3-3)の成果に基づいて、中員環化合物生成に必要な元素特性、電子的および立体的環境についてまとめ、多様な元素を含む中員環化合物の合成戦略の礎とする。

4. 研究成果

10 員環誘導体 3 にルイス塩基である 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を加えると空軌道を有するガリウムに配位し、さらに骨格変換も生じて 5 員環 6 が主生成物となることが分かった。さらに 3 の Cl 基を電子供与性の Mes 基 (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) に置換するため MesLi と反応させたところ、10 員環 Mes 誘導体は得られず、9 員環誘導体 7 が得られることを見出した。さらに、3 と 14 電子錯体前駆体である、[Rh(cod)Cl]₂ との反応を検討したところ、3 が 5 員環に縮環し、ロジウム上の Cl がガリウムに転位して錯体 8 が生成することが明らかになった。これらの結果は、3 が、Ga - C 結合の切断、再結合を伴う多様な反応性を持つこと、含ガリウム中員環化合物の性質を検討する基質として有用であることを示している。



Ph 基を有するジルコナシクロペンタジエンとトリクロロガランとの反応を検討した。生成物の単離を試みたが、10 員環誘導体は現時点で得られていない。ガリウムにアセトニトリルを配位させた(CH₃CN)GaCl₃ とテトラフェニルジルコナシクロペンタジエンを反応させて得られた混合物に、ルイス塩基 L を加えたところ、ルイス塩基が配位した 5 員環ジエン誘導体 9 が得られることを見出した。GaCl₃ の代わりに AlCl₃ と Et 基を有するジルコナシクロペンタジエンとの反応を行ったところ、10 員環誘導体は得られず、少量の 10a が単離できた。10a のガリウム類縁体 10b は、10 員環テトラエン誘導体 3 の合成の際の副生成物として観測され、反応条件を検討することで 10b の単離を行うことができた。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Muraoka Takako, Suzuki Yuzuki, Tsuchimoto Masato, Trigagema Gama, Ueno Keiji, Koyama Shinji	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis and structure of a pyridine-stabilized silanone molybdenum complex and its reactions with PMe_3 and acetone	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 18203 ~ 18212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt02560d	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 Mizuno Hiroyuki, Kubota Chisato, Takigawa Yuta, Shintoku Ryosuke, Kannari Naokatsu, Muraoka Takako, Obinata Hideru, Yoshimoto Yuhei, Kanazawa Masato, Koshiishi Ichiro, Torii Seiji	4. 巻 172
2. 論文標題 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl acts as a volatile inhibitor of ferroptosis and neurological injury	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Biochemistry	6. 最初と最後の頁 71 ~ 78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jb/mvac044	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 Koyama Shinji, Shohji Ikuo, Muraoka Takako	4. 巻 63
2. 論文標題 Solid State Bonding of Tin and Copper by Metal Salt Generation Bonding Technique Using Citric Acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 987 ~ 992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MC2022014	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 Koyama Shinji, Shohji Ikuo, Muraoka Takako	4. 巻 63
2. 論文標題 Low Temperature Solid-State Bonding of Nickel and Tin with Formic Acid Surface Modifications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 813 ~ 820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MC2022007	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 Muraoka Takako, Ishii Yasuhisa, Siti Nursaliha, Nasu Masahiro, Wahida Nurul Ain, Ueno Keiji	4. 巻 40
2. 論文標題 Syntheses and Structures of Gallyliron Complexes with Pyridine Ligands and Their Reactions with Methyl Acrylate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3066 ~ 3075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00419	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 Muraoka Takako, Siti Nursaliha, Ueno Keiji	4. 巻 50
2. 論文標題 C - O and C - C bond cleavage of , -unsaturated esters with the assistance of a gallane(pyridyl)iron complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15996 ~ 16002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt03286k	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 Muraoka Takako, Ishii Yasuhisa, Takahashi Misaki, Siti Nursaliha, Ueno Keiji	4. 巻 7
2. 論文標題 Reactions of a Gallane(pyridyl)iron Complex with Internal and Terminal Alkynyl Esters: C - O and C - C Bond Cleavage and Oxidative Addition of C - H Bond	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202104098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202104098	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 Muraoka Takako, Ishizeki Ryosuke, Tanabe Shun, Ueno Keiji	4. 巻 26
2. 論文標題 Pyridine Stabilized Cationic Silanethione Tungsten Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202300124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202300124	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 Muraoka Takako, Fujiwara Kenta, Furukawa Hyuga, Ikeda Masayoshi, Kobayashi Kanako, Kudo Takako, Ueno Keiji, Sunada Yusuke, Takaya Hikaru, Ikemoto Yuka, Moriwaki Taro	4. 巻 42
2. 論文標題 Ten-Membered Cyclodecatetraene Derivatives Including Two Gallium Atoms: Experimental and Theoretical Studies on Synthesis, Structures, and Their Transformations to Nine- and Five-Membered Gallacycles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 982 ~ 994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.3c00145	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 Takeda Hiroyuki, Takahashi Kohei, Namiki Yui, Ito Akitaka, Kurosu Masao, Muraoka Takako, Asano Motoko S	4. 巻 96
2. 論文標題 Heteroleptic Cu(I) Bipyridine Complexes as Redox Photosensitizers for Photocatalytic CO ₂ Reduction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 519 ~ 528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230076	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 村岡 貴子	4. 巻 40
2. 論文標題 R ₂ Si=E (E = O, S)が配位した遷移金属錯体の合成とその性質	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ケイ素化学協会誌	6. 最初と最後の頁 12-21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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20件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 ○小林史奈, 村岡貴子
2. 発表標題 5, 10, 15-トリジンカシクロペンタデカヘキサエン誘導体の合成, 構造および[Rh(cod)Cl] ₂ との反応
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○村岡 貴子, 古川 日向, 池田 将吉, 中嶋 太郎
2. 発表標題 5,10-ジガラシクロデカテトラエン誘導体と[Rh(cod)Cl] ₂ との反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○小林史奈, 村岡貴子
2. 発表標題 5,10,15-トリジンカシクロペンタデカヘキサエン誘導体の合成, 構造およびロジウム錯体との反応
3. 学会等名 群馬地区地域研究交流会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○小島徹也, 五十嵐瞳, 杉山歩哉, 村岡貴子, 岩本伸司
2. 発表標題 ソルボサーマル法により得られる球状ジルコニア粒子の生成過程
3. 学会等名 群馬地区地域研究交流会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takako Muraoka
2. 発表標題 Synthesis and structures of gallyliron complexes with pyridine ligands and their reactions with , -unsaturated esters
3. 学会等名 7th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○村岡貴子, 小林史奈
2. 発表標題 含亜鉛15員環ヘキサエン誘導体の合成, 構造およびロジウム錯体との反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田将吉, 藤原健太, 古川日向, 小林可南子, 村岡貴子, 工藤貴子
2. 発表標題 5,10-ジガラシクロデカテトラエン誘導体の合成, 性質, 理論的検討
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田将吉, 藤原健太, 古川日向, 小林可南子, 工藤貴子, 村岡貴子
2. 発表標題 5,10 - ジガラシクロデカテトラエン誘導体の合成, 性質, 理論的検討
3. 学会等名 CSJ群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○永石 剛, 池田将吉, 小林可南子, 藤原健太, 工藤貴子, 池本夕佳, 森脇太郎, 村岡貴子
2. 発表標題 Ten-Membered Cyclodecatetraene Derivatives Including Two Gallium Atoms: Synthesis, Structures, Reactivity, and Theoretical Studies
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村岡 貴子
2. 発表標題 Lewis Base-Stabilized R ₂ Si=E-Coordinated Complexes (E = O, S): Synthesis, Structures, and Reactivity
3. 学会等名 第73回錯体化学会討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林史奈, ○村岡貴子, 岡崎宏之, 坂本広太, 林 史夫
2. 発表標題 5,10,15-トリジンカシクロペンタデカヘキサエン誘導体の合成, 構造および[RhCl(cod)] ₂ との反応
3. 学会等名 第73回錯体化学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○山内彩花, 片山晴留香, 村岡貴子
2. 発表標題 ルイス塩基が配位した(クロロ)テトラフェニルガラシクロペンタジエンの合成, 構造, および反応性
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○山内彩花, 片山晴留香, 村岡貴子
2. 発表標題 ルイス塩基が配位した(クロロ)テトラフェニルガラシクロペンタジエンの合成, 構造, および反応性
3. 学会等名 令和5年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○永石 剛, 池田将吉, 小林可南子, 藤原健太, 工藤貴子, 池本夕佳, 森脇太郎, 村岡貴子
2. 発表標題 2つのガリウムを含む10員環テトラエン誘導体の合成, 構造, 反応性および理論的検討
3. 学会等名 令和5年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山内彩花, ○村岡貴子, 片山晴留香
2. 発表標題 ルイス塩基が配位した(クロロ)テトラフェニルガラシクロペンタジエンの合成, 構造, および反応性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takako Muraoka, Ryosuke Ishizeki, Shun Tanabe, Keita Kudo, and Keiji Ueno
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Cationic Silanethionetungsten Complexes and their Reactions with MeOH
3. 学会等名 19th International Symposium On Silicon Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takako Muraoka
2. 発表標題 Synthesis, structures, and reactivity of silanone(silyl)molybdenum and tungsten complexes
3. 学会等名 The International Chemical Congress of PACIFIC BASIN SOCIETIES 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takako Muraoka
2. 発表標題 Synthesis and structures of gallyliron complexes with pyridine ligands and their reactions with , -unsaturated esters
3. 学会等名 7th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroyuki Takeda, Natsumi Hirosaka, Kohei Takahashi, Yui Namiki, Akitaka Ito, Masao Kurosu, Takako Muraoka, and Motoko S Asano
2. 発表標題 Visible-light absorption of heteroleptic Cu(I)-bipyridine complexes as photosensitizers for photocatalytic CO2 reduction
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takako Muraoka
2. 発表標題 C - C and C - O Bond Cleavage of , -Unsaturated Esters by Using a Gallane(pyridyl)iron Complex
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------