

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410058

研究課題名(和文) 高歪み型sp炭素を有する有機金属複素五員環不飽和分子の合成と機能発現

研究課題名(英文) Synthesis and Function of Organometallic Hetero-five-membered Unsaturated Molecules That Contain a Highly-strained sp-Carbon Atom

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)：4族金属と[5]クムレン、1,3-エンイン類が形成する五員環アルキン、五員環アレン錯体について歪んだ構造をもつsp炭素に注目し、そのビラジカル性・カルベン性に関して反応性の観点から検討した。[5]クムレンから合成した五員環アルキンではハプトトロピックな挙動が見られ、その主な要因は置換基の立体反発にあることを明らかにした。1,3-エンインは半等量の金属錯体と反応し炭素-炭素結合開裂を伴って二核錯体を形成した。この反応ではカルベン配位錯体を經由した可能性がある。さらに硫黄を含む五員環アレン錯体を合成できた。

また低原子価ジルコノセン錯体の検討を行い、それをを用いた五員環アレン錯体の合成に成功した。

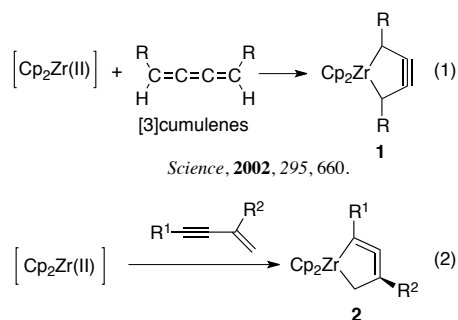
研究成果の概要(英文)：We previously reported that group 4 metallocenes react with [5]cumulenes and 1,3-enynes to form five-membered metallacycalkynes and metallacycloallenes, respectively. These compounds contain highly-strained an sp-hybridized carbon atom. We focused on its biradical or carbenoid character. In this study we found haptotropic shift in the [5]cumulene complexes and revealed that the reactivity was governed by steric demand of the substituents. The 1,3-enyne reacted with 0.5 equiv of low-valent zirconocene to afford a bimetallic complex with carbon-carbon bond fission. This reaction might involve carbenoid complex of the cycloallene. In addition we synthesized sulfur-containing five-membered cycloallene complexes and determined their molecular structure by X-ray analysis. We also investigated a possibility of an alternative precursor of low-valent zirconocene complex, Cp₂Zr(dmpe) (dmpe = dimethylphosphinoethane), and could prepare five-membered cycloallenes from that complex.

研究分野：有機金属化学

キーワード：シクロアレン シクロアルカン ジルコニウム 環状不飽和炭化水素 チタン クムレン 共役エンイン

1. 研究開始当初の背景

アルキン化合物は、三重結合を構成する炭素が sp 混成軌道をとるため小さい環構造をつくるのが通常は困難である。単離例の報告された最も小さい炭化水素環は七員環アルキンと八員環アレンである。シクロペンチン（五員環アルキン）類は単寿命で極めて不安定な化学種とされてきた。しかし申請者らは近年、五員環構造をもつ有機金属アルキン化合物（メタラシクロペンチン）**1** が良好な収率で合成できることを見出した（下式）。驚いたことに**1**は室温で安定であり、結晶として単離できるため、X線回折により分子構造を決定することができた (*Science*, **2002**, 295, 660; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 60.)。

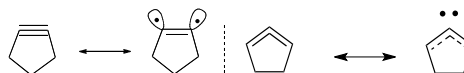


申請者らは、この分子がもつ高度に歪んだ sp 炭素に興味を持ち研究を続ける中で、同じく歪んだ sp 炭素であるアレン構造をもつ五員環**2**の合成と単離にも成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5198; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2050; *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1781.)。我々の報告とほぼ同時に、ドイツの G. Erker らは五員環アレン錯体を報告したが、その合成プロトコルは我々のそれと大きく異なるものだった。また、化合物**1**が低原子価ジルコノセンと 1,2,3-ブタトリエンから合成できることから、1,3-エンインから環状アレンが生成することが容易に類推できるが、実際に 1,3-エンインから五員環アレンを合成することに成功したのは 2011 年の我々の報告が最初であり、その後も適用可能な 1,3-エンインの種類が限られていた。その後炭素環の一部に窒素を含む複素環が報告されたが、これらの合成方法や反応には不明な点が多い。また、歪んだ sp 炭素の持つ性質としてこれらの化合物群に期待されるとくにそのピラジカル性、カルベン性については明らかとなっていなかった。

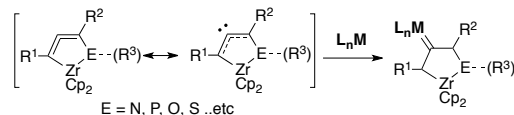
2. 研究の目的

有機金属骨格を含む五員環アルキンや五員環アレンは、高度な歪みを持つ sp 炭素を含みながら分子自身が非常に安定であるという興味深い性質を持つ。本研究では、この歪んだ結合をもつ sp 炭素のピラジカル、カルベン様の性質に着目し、電気陰性度の大きい O,N,S,P 等を含む複素環構造においてこの高歪み sp 炭素が発現する性質と新規な機能に

ついて検討した。有機金属五員環アルキン、五員環アレンは、本来 180°であるべき結合角が 150-160°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。



我々は、本来は非常に反応性が高く不安定であると考えられる高い歪みを有する sp 炭素を含む五員環不飽和化合物のうち、特に、窒素、リン、酸素、硫黄などの原子を環員に含む複素環化合物に注目した。これら一連の化合物の合成と高歪み sp 炭素が近隣の複素原子の影響下で発現する機能を探求し、新たなカルベン錯体と触媒機能を見出すことを目的として検討をおこなった。

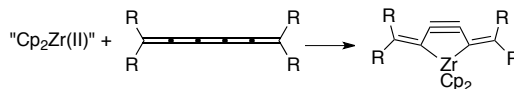


環状アルキン、アレンの歪んだ sp 炭素原子を含む安定な有機金属複素化合物の研究はまだ未知なる化学に満ちている。本研究では、このように安定な五員環アレン、五員環アルキンを形成する歪んだ sp 炭素の性質を明らかにし、その反応性を活かした有機反応への応用を展開することを目的とした。

3. 研究の方法

本課題を遂行するにあたり、以下の順に従い検討を進めた。

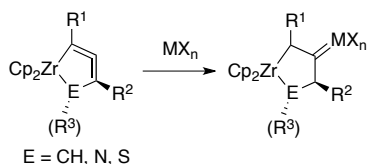
(1) [3]クムレンを拡張した[5]クムレンを合成し、低原子価ジルコニウム錯体との反応により五員環アルキンを形成する。このとき置換基の立体効果により配位様式にどのような影響が現れるか明らかにするため種々の立体環境をもつ[5]クムレンを合成し錯体形成とその配位様式の変化を調べた。



(2) 本課題の中心となる有機金属複素五員環アレン、アルキンを合成するための原料としてアルキニルイミン、アルキニルチオアミド、アルキニルリンオキシドなどを合成し、低原子価 4 族金属錯体との反応により種々の置換基を有する有機金属複素五員環アレンの形成を試みた。

(3) 五員環アレン、アルキン化合物のより広汎な合成法を検討するため、二座配位能を有する配位子を前駆体とする合成反応について検討した。

(4) 上記で合成した種々の有機金属複素五員環アレン、アルキンについて、他の金属塩、錯体を反応させ、複核錯体形成の可能性を検討した（下式）。

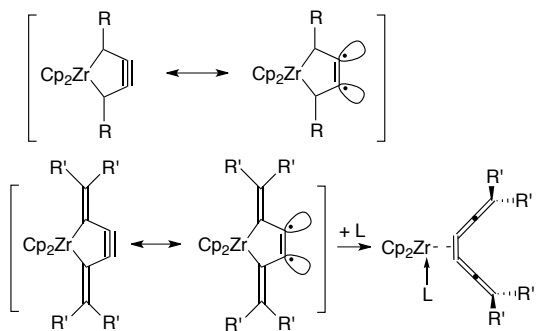


(5) 得られた化合物群を用いて、既知の触媒反応の鍵となるカルベン錯体の生成を試みた。カルベン錯体の生成を直接確認することは出来なかったが、C=O, CN などの挿入した錯体について炭素-炭素結合生成反応を検討した。

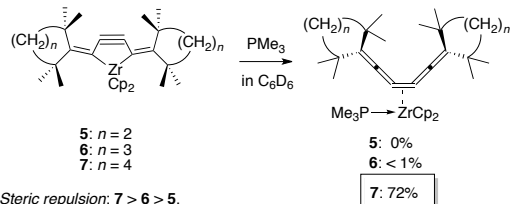
4. 研究成果

(1) [5]クムレンが形成するジルコノセン錯体における五員環アルキンと η^2 -錯体間のハプトトロピックな挙動

我々は 2002 年に[3]クムレンと低原子価ジルコニウムが形成する錯体が五員環アルキンの構造をとることを見出したが、その後より集積した[5]クムレンを用いた同様の錯体を報告した。この錯体はその後五員環アレン錯体へ変換することが可能だった。さらに興味深いことに置換基によっては η^2 -配位様式の錯体へハプトトロピックに変換されることを見出した。(下図)。



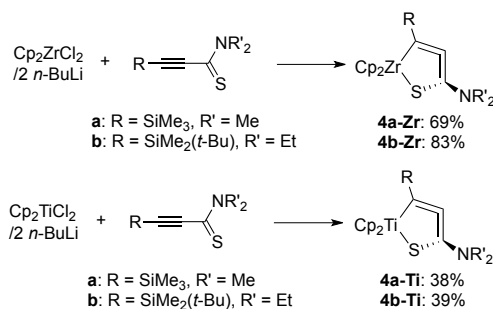
上図に示したように、歪んだ sp 混成を持つ炭素原子は sp^2 混成でラジカル性を帯びる性質があり、 180° から大きく曲がったアルキンにおいては隣接する 2つの炭素原子がビラジカルとなることが知られている。本変換反応が立体的な要因により支配されるのであれば、R'基とシクロペンタジエニル(Cp)基との立体反発を微調整することにより反応性を制御出来る。我々は環状アルキル置換基を持つ[5]クムレン類を用い置換基の環の大きさを五員環、六員環、七員環とした **5, 6, 7** を合成し、低原子価ジルコニウムとの反応を試みた。いずれも五員環アルキン錯体を良好な収率で生成した。この錯体の溶液にトリメチルホスフィンを加えたところ、**5, 6** においては、 η^2 -錯体の生成がほとんどみられなかった。しかしながら興味深いことに、**7** は η^2 -錯体を良好な収率で与えた。[5]クムレン錯体 **5, 6, 7** における環状アルキル置換基上のメチル基と金属上のシクロペンタジエニル基の間の立体反発を比較したとき、微少な立体反発の違いによって **7** においてのみ η^2 -錯体の形成が優位となると考えられる。



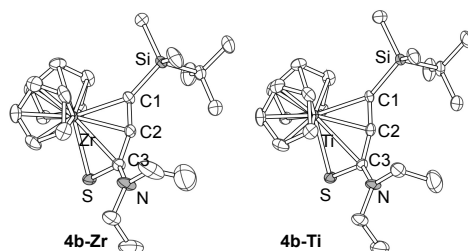
これらの結果から、 η^2 -錯体への変換は主に置換基の立体的な反発に支配されており、五員環アルキンのビラジカル中間体を經由するのではないことが示唆された。

(2) イオウ原子を含む五員環アレンの合成と分子構造の決定

我々は最近、共役エンインの類似体であるアルキニルイミンが含窒素五員環アレンを形成することを報告した。このような複素環の五員環アレン錯体の従来報告されたものは窒素を含む化合物のみであった。そこで我々は、まず共役エンインの含硫黄類似体としてアルキニルチオアミドを比較的安定に入手できる前駆体として選択した。



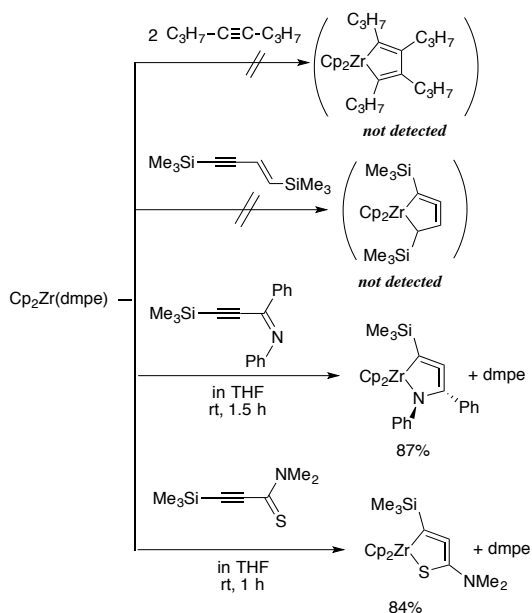
これらを低原子価ジルコノセンおよびチタノセン錯体と反応させたと、硫黄原子が金属に配位した錯体 **4-Zr**, **4-Ti** が得られた。いずれも X 線結晶構造解析により分子構造を決定することに成功した。ジルコニウム錯体とチタン錯体を比較したところ、金属-硫黄間の距離は通常のと似ており、4炭素からなる五員環アレンにおける金属- sp^3 炭素より長いため、環の歪みがやや緩和された構造となっていた。



(3) 二座配位子 1,2-ジメチルホスフィノエタンの低原子価ジルコノセン錯体を用いる五員環アレンの合成法の開発

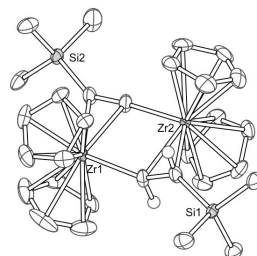
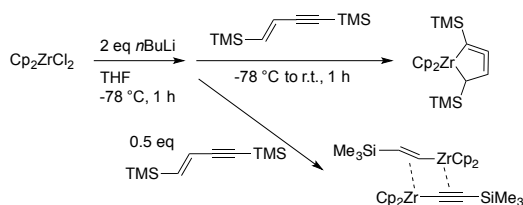
低原子価ジルコノセン錯体の等価体として用いられるものに根岸試薬がある。これは簡単に調製できる有用な低原子価ジルコノセ

ン等価体であるが、根岸試薬からは合成できない錯体もある。その場合 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ などを用いることが多いが収率が低く、極めて不安定であり、便利な出発原料とは言い難い。そこで我々は、Schwartz らが報告した 1,2-ジメチルホスフィノエタン(dmpe)のジルコノセン錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{dmpe})$ に注目し出発物質としての反応性を検討した。 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{dmpe})$ 錯体に大過剰のアルキンの存在下においても単座配位した dmpe は除かれず、共役エンインもまた未反応であった。一方アルキニルイミン、アルキニルチオアミドは dmpe と配位子交換し五員環アレン錯体を与えた。これらの結果より $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{dmpe})$ 錯体は比較的配位力をもつ化合物に対しては原料錯体として応用可能であることがわかった。

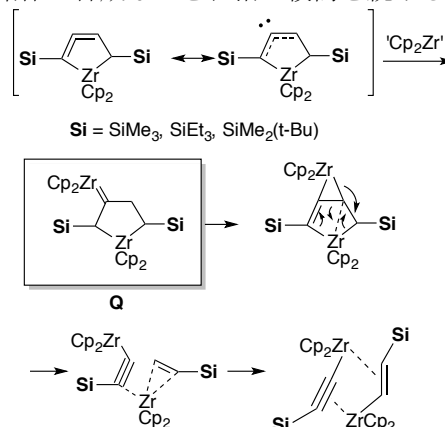


(4) 共役エンインから形成する錯体の反応

さきに我々は、1,3-位にシリル基を有する共役エンインが低原子価ジルコノセンと反応して五員環アレン錯体を与えることを報告した。収率よく五員環アレン錯体を与える共役エンインは限られている。今回、1,4-位にシリル基を有する共役エンインを用いて五員環アレンの合成を試みたところ種々のアルキルシリル基をもつ 1,4-ジシリルブテンインについて五員環アレン錯体が得られることが新たに分かった。さらにエンインに対して二当量のジルコニウムが反応した場合、二核錯体を形成することを見出した。五員環アルキン錯体においてはアルキン部位がもう一分子のジルコノセンに配位した二核錯体を報告したが、五員環アレンにおいても不飽和部位が金属原子と相互作用し二核錯体を形成することがわかった。こほ反応では生成途中でカルベン様錯体を經由しているかも知れない。

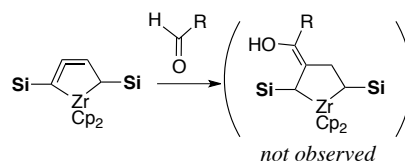


例えば **Q** のような中間体を経て転位を起こし二核錯体へ移行する、という機構が考えられる(下式)。しかしこの機構についてはより詳細な検討を必要としており、今後異種複核錯体の合成などを目指し検討を続ける。



(5) カルボニル化合物との反応性

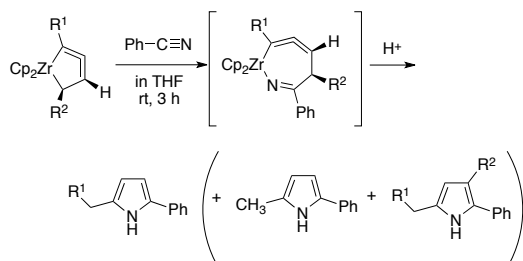
次に、カルベン様反応性の 1 つとしてケトン、アルデヒドなどのカルボニル化合物との反応性を検討した。まず NHC 化合物とアルデヒドの反応で中間体として提案されている Breslow 中間体のような化合物が見られるかを検討した。



Scheme 4.5.1. アルデヒドとの反応

従来の検討において、Zr-C 結合の炭素がケトンのカルボニル基へ求核的に付加する反応が起こることは分かっていた。しかしアルデヒドでは同様の反応が観察されず、原料が消失するにもかかわらず生成物が同定できなかった。そこで 2,5-ジシリル置換された五員環アレン錯体とケトンの反応を試みたところ

る 2,4-二置換体と同様の反応が起こることがわかった。さらに、ベンズニトリルの挿入後加水分解を行うとピロール骨格を持つ生成物が優先的に得られた。ピロールを生成する機構は明らかではないが、おそらく加水分解後にアレン部位へのイミンの付加が起こったと考えられる。これら環状アレン化合物から複素環化合物を得た例はこれまでになく、新たな反応様式として興味深い。



さらにケトンやニトリルの挿入で生成した七員環アレン化合物へ銅塩を加え、ハロゲン化アリルなどとの反応を試みた。ヨウ化銅(I)などの存在下、ハロゲン化アリルとの反応により、アリル化されたアレン部位を有するアルコールが良好な収率で得られた。七員環アレンの加水分解ではアルキン部位を含むアルコールが得られており、銅へのトランスメタル化が異なる反応部位を活性化することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

① “Reactivity of bidentate phosphine ligands in zirconocene chemistry; the 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane complex of zirconocene” Noriyuki Suzuki, Makoto Hosoya, Yuki Ariga, Yoshiro Masuyama, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 835, 39-42, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.02.037

② “Catalytic Availabilities of Lewis Acidic SnCl₂: Ph₃PAuCl-SnCl₂ Composite-Catalyzed Successive ortho-Alkenylation and O-Alkenylation of Phenols Followed by Cyclization to 1-Benzopyrans” Atsushi Tochigi, Kazuoki Tsukamoto, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, (34), 5678-5685, 査読有.
DOI: 10.1002/ejoc.201601042

③ “Synthesis and structure of Ti-Pd heterobimetallic complexes” Noriyuki Suzuki, Kenji Haraga, Tatsuki Shimamura, Yoshiro Masuyama, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5480-5487, 査読有.
DOI: 10.1002/ejic.201501003

④ “Total Synthesis of Isodesmosine by Stepwise, Regioselective Negishi and Sonogashira Cross-Coupling Reactions” Yohei

Koseki, Takanori Sugimura, Keita Ogawa, Rina Suzuki, Haruka Yamada, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama, Yong Y. Lin, Toyonobu Usuki, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4024-4028, 査読有. DOI: 10.1002/ejoc.201500449

⑤ “Sulfur-containing stable five-membered “cycloallene” complexes: 1-thia-2-zircona- and 1-thia-2-titanacyclopenta-3,4-dienes” Noriyuki Suzuki, Takumi Asada, Akiko Kawamura, Yoshiro Masuyama, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 681-687, 査読有. DOI: 10.1039/C5QO00072F

⑥ “Improved Negishi Cross-Coupling Reactions of an Organozinc Reagent Derived from L-Aspartic Acid with Monohalopyridines” Toyonobu Usuki, Hiroto Yanuma, Takahiro Hayashi, Haruka Yamada, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama, *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, 51, 269-273, 査読有.
DOI: 10.1002/jhet.1807

⑦ “Haptotropic Shift of [5]Cumulenes in Zirconocene Complexes and Effects of Steric Factors” Noriyuki Suzuki, Takao Yoshitani, Shota Inoue, Daisuke Hashizume, Hajime Yoshida, Meguru Tezuka, Keisuke Ida, Sayoko Nagashima, Teiji Chihara, Osamu Kobayashi, Shinkoh Nanbu, Yoshiro Masuyama, *Organometallics* **2014**, 33, 5220-5230, 査読有.
DOI: 10.1021/om500536c

〔学会発表〕(計 26 件)

①本橋 拓貴・有賀 友紀・鈴木 教之「有機ジルコニウム錯体とジアゾアルカン類の反応」日本化学会第 97 春季年会 2PA-125 慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)2017 年 3 月 17 日

②塚本 一興・松崎 正幹・竹岡 裕子・陸川 政弘・増山 芳郎・鈴木 教之「塩化スズ(II)を触媒とする Friedel-Crafts 反応を用いた複素環アセン類の合成」日本化学会第 97 春季年会 3F2-01 慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)2017 年 3 月 18 日

③細谷 誠・増山 芳郎・鈴木 教之「1,3-エンインを出発とするアレン部位をもつアルコール類の合成」日本化学会第 97 春季年会 3G3-12 慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)2017 年 3 月 18 日

④ Noriyuki Suzuki “Stable Five-membered Metallacycloallenes And Their Reactivity” International Symposium on Pure and Applied Chemistry (ISPAC) 2016 (Aug. 16-18, 2016, Kuching, Malaysia) (Invited)

⑤柴 圭将・佐藤 敬介・米山 智・鈴木 教之・増山 芳郎「0, N, 0, N-四座配位子とチタン錯体の合成」日本化学会第 96 春季年会 3PA-129 同志社大学(京都府京・田辺市)2016 年 3 月 26 日

⑥山岸 茜・江越 由起・鈴木 教之・鈴木

由美子・増山 芳郎・臼杵 豊展「植物毒性天然物 foeniculoxin の全合成研究」日本化学会第 96 春季年会 1 C2-30 同志社大学(京都府・京田辺市) 2016 年 3 月 24 日

⑦ Ryuji Akebi, Takahiro Inoue, Masahiro Rikukawa, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki, “Organic reactions in water using catalysts tethered on thermoresponsive copolymers” Pacifichem 2015 (Dec. 15-21, 2015, Honolulu, USA),

⑧ Makoto Hosoya, Yuki Ariga, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki, “Synthesis and reactivity of zirconocene complexes with bidentate phosphine ligands” Pacifichem 2015 (Dec. 15-21, 2015, Honolulu, USA)

⑨ Akiko Kawamura, Takumi Asada, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki “Synthesis of stable five-membered cycloallene complexes that contain a sulfur atom and Group 4 metal” Pacifichem 2015 (Dec. 15-21, 2015, Honolulu, USA)

⑩ Rikako Kurita, Makoto Hosoya, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki “Synthesis five-membered zirconacycloallenes and their reactions to form allenyl alcohols” Pacifichem 2015 (Dec. 15-21, 2015, Honolulu, USA)

⑪ Tatsuki Shimamura, Kenji Haraga, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki, “Synthesis of O,N,O-N,N ligands and their heterodinuclear complexes” Pacifichem 2015 (Dec. 15-21, 2015, Honolulu, USA)

⑫ Satoru Yoneyama, Keisuke Satou, Takeshi Hasegawa, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama “Synthesis of early-late heterodinuclear complexes bearing ONO-P multidentate ligands” Pacifichem 2015 (Dec. 15-21, 2015, Honolulu, USA)

⑬ 栗田 理華子・増山 芳郎・鈴木 教之「4 族金属とエンインの反応による安定な五員環アレン錯体の合成と構造」日本化学会第 95 春季年会 2PA- 072 日本大学(千葉県・船橋市) 2015 年 3 月 27 日

⑭ 河村 亜希子・浅田 拓海・増山 芳郎・鈴木 教之「イオウ原子と 4 族金属を含む安定な五員環アレン錯体の合成」日本化学会第 95 春季年会 2PA- 073 日本大学(千葉県船橋市)2015 年 3 月 27 日

⑮ 鈴木 萌・鈴木 教之・増山 芳郎「 $\text{Ph}_3\text{PAuCl}/\text{SnCl}_2$ 触媒を用いるフェノール類のオルト位プロパルギル化反応、続いて環化異性化反応」日本化学会第 95 春季年会 3PC-127 日本大学(千葉県船橋市) 2015 年 3 月 28 日

⑯ 江越 由起・鈴木 教之・鈴木 由美子・増山 芳郎・臼杵 豊展「植物毒性天然物 foeniculoxin の全合成研究」日本化学会第 95 春季年会 4J1- 11 日本大学(千葉県船橋市) 2015 年 3 月 29 日

⑰ 佐藤 圭・鈴木 教之・増山 芳郎「塩化ス

ズ(II)触媒 Friedel-Crafts 型アルキル化反応を経た縮合多環化合物の合成」日本化学会秋季事業-第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2013, P4-015 船堀ホール(東京都江東区) 2014 年 10 月 15 日

⑱ Takahiro Inoue, Ryuji Akebi, Masahiro Rikukawa, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki “Organic reactions in water using catalysts tethered on thermo-responsive copolymers” 26th International Conference on Organometallic Chemistry (July 13-18, 2014, Sapporo, Japan)

⑲ Rikako Kurita, Makoto Hosoya, Takumi Asada, Shin Yuasa, Yoshiro Masuyama, Noriyuki Suzuki “Stable five-membered metallacyclic allene and formation of dinuclear fused "diene"-complexes” 26th International Conference on Organometallic Chemistry (July 13-18, 2014, Sapporo, Japan)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

特許等知的財産権の出願・取得はない。

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

www.mls.sophia.ac.jp/~orgsynth/publications

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・教授

研究者番号：90241231

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

浅田 拓海 (ASADA, Takumi)

上智大学大学院理工学研究科博士前期課程

栗田 理華子 (KURITA, Rikako)

上智大学大学院理工学研究科博士前期課程

河村 亜希子 (KAWAMURA, Akiko)

上智大学大学院理工学研究科博士前期課程

細谷 誠 (HOSOYA, Makoto)

上智大学大学院理工学研究科博士前期課程

有賀 友紀 (ARIGA, Yuki)

上智大学大学院理工学研究科博士前期課程

小野 智之 (ONO, Tomoyuki)

上智大学大学院理工学研究科博士前期課程