

もっとも小さい環状アルキン類の合成と反応への応用

Synthesis and Application of the Smallest Cyclic Alkynes

(日本化学会推薦)

研究代表者 理化学研究所 鈴木教之 RIKEN Noriyuki Suzuki

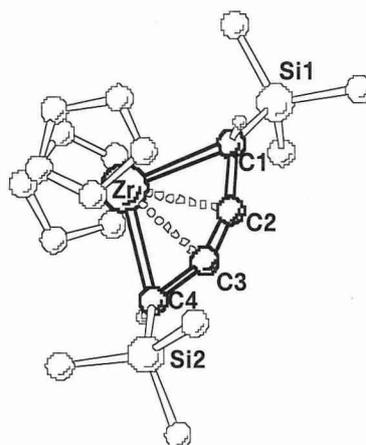
Stable and isolable five-membered cyclic alkynes that contain a transition metal in the cyclic structure, metallacyclopentyne compounds, were studied. It was found that zirconacyclopentynes that have no substituents adjacent to the triple bond could be synthesized. In addition to the previously reported zirconium complexes, titanium and hafnium complexes have been prepared and structurally characterized. The zirconacyclopentyne compound reacted with another zirconocene to form bimolecular complexes, and their interconversion was examined. Zirconocene-ethylene and alkyne complexes reacted with 1,2,3-butatriene to give seven-membered cyclic alkynes. In addition, novel dimerization reactions of (Z)-1,4-bis(trimethylsilyl)butatriene was catalyzed by palladium complexes were also achieved.

1. 研究目的

一般に炭素 - 炭素三重結合を有するアルキン化合物は、4つの炭素が直線上に並ぶ構造をとる。それゆえ環状のアルキンを考えたとき、環員数が少なくなるほど結合に大きな歪みが生じ、不安定となる。これまでに合成・単離された最も小さい炭化水素の環状アルキンは7員環のシクロペンチン **1** である。環を構成する炭素の一つをイオウやケイ素に置き換えた **2**, **3** は **1** よりやや安定となる。これは C-C 単結合より長い C-S, C-Si 結合が環の歪みを緩和しているためである。同様に、炭化水素の6員環の単離例はないがケイ素化合物 **4** は単離されている。

Fig. 2. Molecular structure of 1-zirconacyclopent-3-yne **7a**.

Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg): C1-C2 1.415(7), C2-C3 1.206(7), C3-C4 1.400(6); C1-C2-C3 155.9(7), C2-C3-C4 156.2(6).

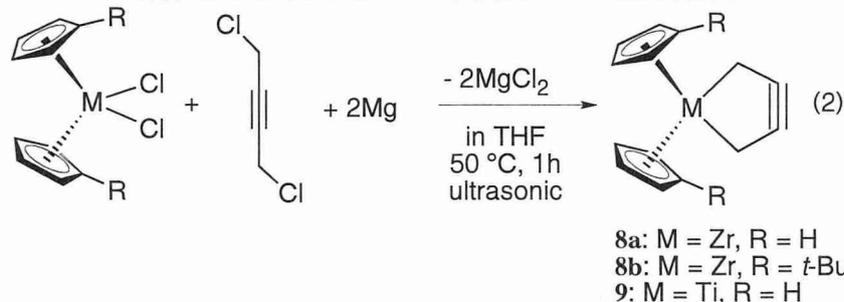


本研究ではこの新規な5員環環状アルキン化合物と関連する分子の合成と構造・反応性について検討した。

2. 研究経過と考察

2-1. 新たな含金属5員環アルキンの合成と分子構造

先に示した例では、三重結合に隣接した炭素上に大きな置換基を有する。一般に環状アルキン類は、三重結合近傍に置換基があると立体障害のために安定化される。メタラシクロペンチン類においてもこのような置換基の効果があるのか興味を持たれる。そこで系中で無置換ブタトリエンを発生させ、低原子価のジルコノセンとの反応を試みたところ、置換基のないジルコナシクロペンチン錯体の生成が認められた(式2)。これらの錯体もまた分子構造を決定することに成功した。



また、ジルコニウムと同族元素であるチタニウム、ハフニウムについても同様の反応性が期待できる。チタナシクロペンチン **9** とハフナシクロペンチンについても合成し、その構造を決定した。

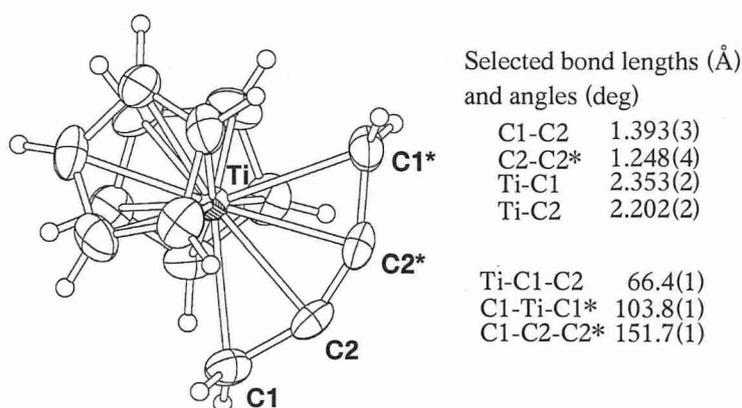
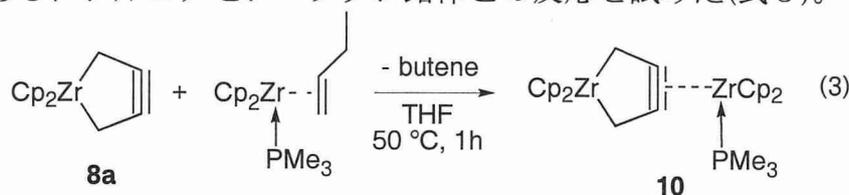


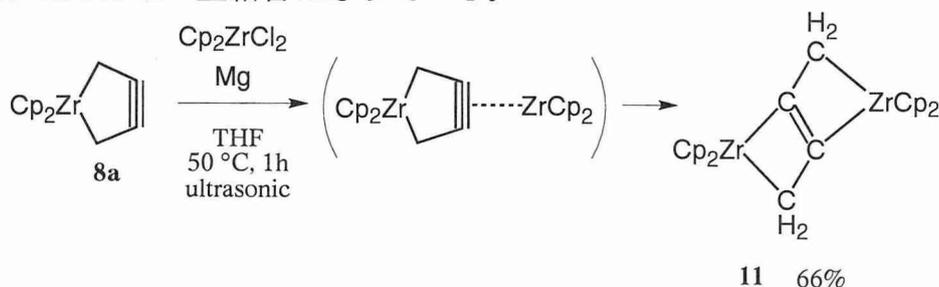
Fig. 3. Molecular structure of **9**. Drawn with 50% probability.

2-2. メタラシクロペンチンの反応性

上のジルコナシクロペンチン化合物 **8a** の反応性について検討した例をいくつか示す。一般に、アルキン類は遷移金属に配位して錯体を形成する。そこでジルコノセン等価体である、ジルコノセン-ブテン錯体との反応を試みた(式3)。

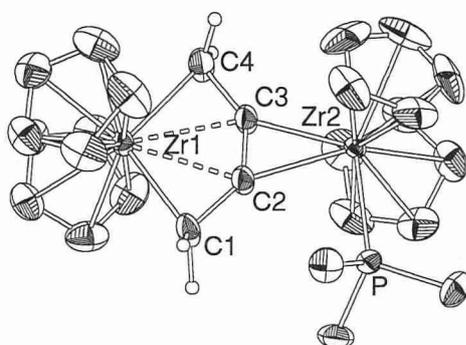
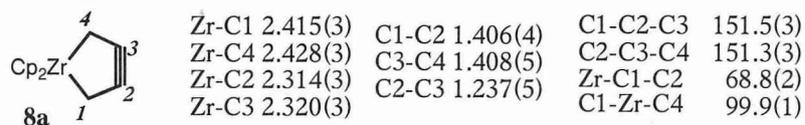


8a がジルコノセンに配位した複核の錯体 **10** を与えた。**10** における中央の炭素-炭素結合長は 1.34 Å と二重結合になっている。



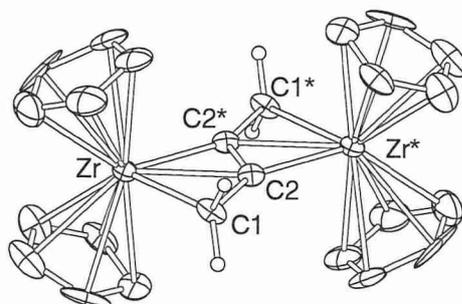
Scheme 1. Formation of bimetallic complex **11**.

さらに興味深いことに、ホスフィンのような支持配位子のない条件で同様の反応を行うと、対称な複核構造を持つ錯体 **11** が生成した。



10: Selected bond lengths (Å) and angles (deg)

Zr1-C1	2.279(4)
Zr1-C2	2.495(3)
Zr1-C3	2.461(3)
Zr1-C4	2.270(3)
Zr2-C2	2.292(3)
Zr2-C3	2.221(3)
C1-C2	1.490(4)
C2-C3	1.336(4)
C3-C4	1.480(4)
C1-Zr1-C4	103.3(1)
C1-C2-C3	136.7(3)
C2-C3-C4	140.6(3)



11: Selected bond lengths (Å) and angles (deg)

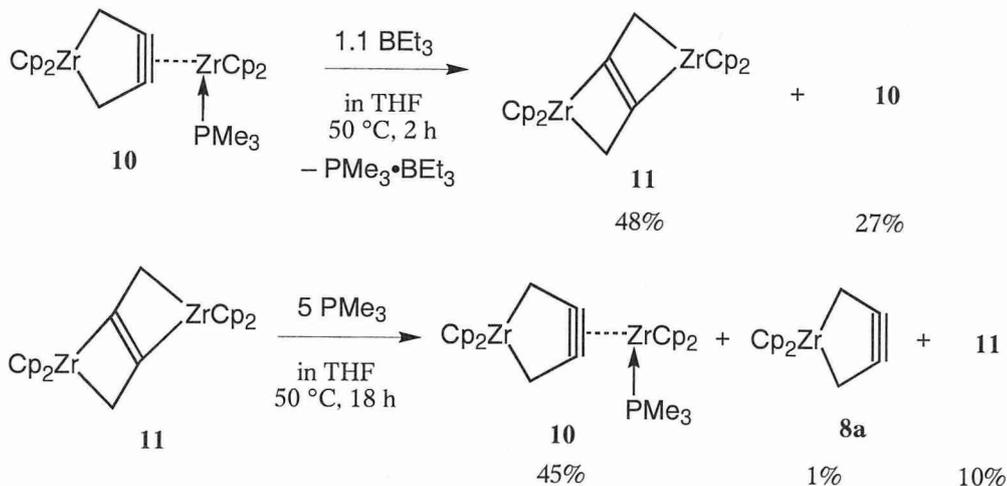
Zr-C1	2.230(7)
Zr-C2	2.399(6)
Zr-C2*	2.196(6)
C1-C2	1.504(8)
C2-C2*	1.38(1)
Zr-C1-C2	77.3(3)
C1-Zr-C2*	72.3(2)
C1-C2-C2*	129.6(7)

Fig. 4. Molecular Structure of **8**, **10** and **11**.

Drawn with 50% probability.

Hydrogen atoms are partly omitted for clarity.

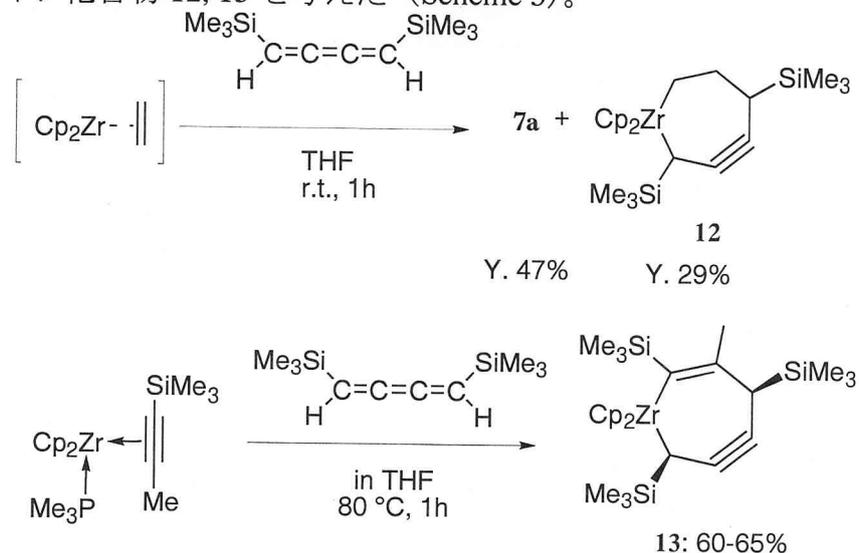
これらの複核錯体の構造はX線結晶構造解析により明らかにされた。**8a**→**10**→**11**と反応が進行するに従って三重結合の距離が伸び、結合角が小さくなることが確認された。さらに**10**と**11**の間の相互変換反応を実験的に確かめることができた(Scheme 2)。



Scheme 2. Interconversion of **10** and **11**

2-3. 7員環アルキン化合物の合成

5員環アルキン化合物は、低原子価ジルコノセンと 1,2,3-ブタトリエンの反応により合成されたが、低原子価ジルコノセンとしてエチレン錯体、アルキン錯体を用いたところ、1,2,3-ブタトリエンとエチレン、アルキンとのカップリング反応が起こり、7員環アルキン化合物 **12**, **13** を与えた (Scheme 3)。



Scheme 3. Preparation of the Seven-Membered Metallacyclic Alkynes

7員環エンイン **13** はその構造を明らかにすることが出来た (Fig. 5)。

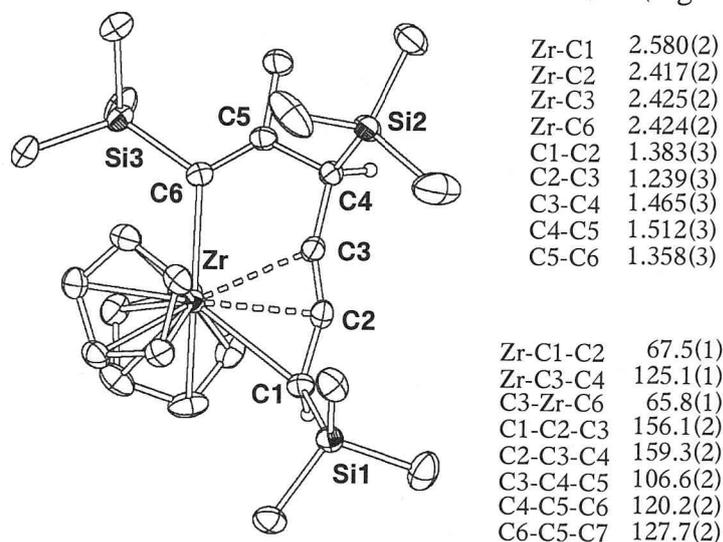


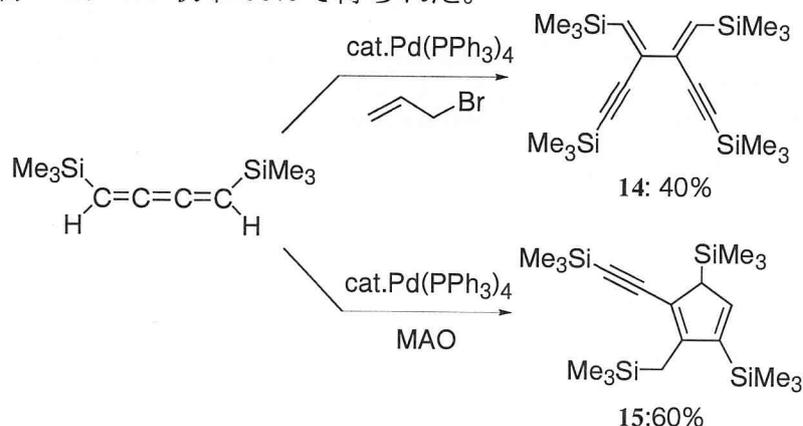
Fig. 5. The molecular structure of **13**. Drawn with 50% probability. Hydrogen atoms are partly omitted for clarity.

2-4. ブタトリエンと後周期遷移金属との反応

上述した前周期遷移金属とブタトリエンの特異な反応性に加え、後周期遷移金属である Pd 錯体を触媒とし、1,4-トリメチルシリル-1,2,3-ブタトリエンを基質とする炭素-炭素結合生成反応を検討したところ、新規な二量化反応生成物が得られることを見出した (Scheme 4)。THF 中、Pd(PPh₃)₄ の存在下、ブタトリエンと臭化アリルを加

え 120°Cで 3-20 時間加熱攪拌したところ脱水素二量化が起こり、**14** を与えた (GC 収率 44%)。

またトルエン中、メチルアルミノキサン(MAO)を加え 70 °Cで 22 時間加熱攪拌すると環状生成物 **15** が GC 収率 60%で得られた。



Scheme 4. Dimerization of Butatriene Catalyzed by Pd

これら二量化反応の機構はまだ明らかではないが、いずれもパラダサイクルを形成し、脱水素を経て**14**を与えるか、MAOによりカチオン種が生成し挿入・環化を起こし**15**を生成するものと考えられる。

3. 研究発表

口頭発表

- 鈴木教之・渡邊貴彰・岩崎政和・佐分利正彦・千原貞次「含金属小員環アルキン化合物の合成と反応性」、第 50 回有機金属化学討論会 (大阪、2003)
- 鈴木教之・渡邊貴彰・岩崎政和・佐分利正彦・千原貞次「ジルコナシクロペンチン錯体の合成、構造と反応性」第 83 回日本化学会春季年会 (西宮、2004)
- 鈴木教之・千原貞次「ジルコナシクロペンチン錯体と低原子価ジルコノセンの反応」第 83 回日本化学会春季年会 (西宮、2004)
- Noriyuki Suzuki, Takaaki Watanabe, Masahiko Saburi, Masakazu Iwasaki, Daisuke Hashizume, Teiji Chihara "Synthesis and reactivity of 1-zirconacyclopent-3-yne" XXIst International Conference on Organometallic Chemistry (Vancouver, 2004)
- 鈴木教之・千原貞次「ジルコナシクロペンチン錯体と低原子価ジルコノセンの反応性」、第 51 回有機金属化学討論会 (東京、2004)
- 渡邊貴彰・廣瀬卓司・吉田一・手塚 還・鈴木教之・千原貞次「チタンおよびハフニウムのメタラシクロペンチン錯体の合成と構造」第 84 回日本化学会春季年会 (横浜、2005)
- 鈴木教之・橋爪大輔・千原貞次「ジルコナシクロペンチン錯体の実験的電子密度解析」第 84 回日本化学会春季年会 (横浜、2005)

誌上発表

1. Noriyuki Suzuki, Naoto Aihara, Hidemichi Takahara, Takaaki Watanabe, Masakazu Iwasaki, Masahiko Saburi, Daisuke Hashizume, Teiji Chihara; "Synthesis and structure of 1-zirconacyclopent-3-yne complexes without substituents adjacent to the triple bond" *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 60-61.
2. Hiroshige Ishino, Shin Takemoto, Kenji Hirata, Yuka Kanaizuka, Masanobu Hidai, Masaaki Nabika, Yoshinori Seki, Tatsuya Miyatake, and Noriyuki Suzuki; "Olefin Polymerization Catalyzed by Titanium-Tungsten Heterobimetallic Dinitrogen Complexes" *Organometallics* **2004**, *23*, 4544-4546.
3. Noriyuki Suzuki, Hidekazu Tezuka, Yoshiyuki Fukuda, Hajime Yoshida, Masakazu Iwasaki, Masahiko Saburi, Meguru Tezuka, Teiji Chihara and Yasuo Wakatsuki, "An unprecedented dimerization of 1,2,3-butatriene catalysed by palladium complexes" *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1466-1467.
4. Noriyuki Suzuki, Takaaki Watanabe, Takuji Hirose, and Teiji Chihara, "Synthesis and Structure of 1-Titana- and 1-Hafnacyclopent-3-yne Complexes" *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1488-1489.
5. Noriyuki Suzuki, Naoto Aihara, Masakazu Iwasaki, Masahiko Saburi, Teiji Chihara; "Synthesis and structure of seven-membered metallacyclic alkynes" *Organometallics*, **2005**, *24*, 791-793.
6. Noriyuki Suzuki, Takaaki Watanabe, Masakazu Iwasaki, Teiji Chihara; "Reaction of 1-zirconacyclopent-3-yne with 'zirconocene'; synthesis and structure of bimetallic 1,2,3-butatriene complexes" *Organometallics*, in press.