

金属カーバイドを炭素原子源とする有機合成反応

有機金属錯体化学を基盤とする有機合成

飛翔する
若手研究者

黒木 堯

京都大学大学院理学研究科 特定准教授

金属カーバイドは、炭素原子と金属の結合を有する化学種である。本稿では、筆者らが開発したカーバイド錯体の簡便な発生法と、カーバイド錯体を炭素原子源とする分子骨格構築による有機合成反応について紹介する。

はじめに

有機金属化合物は、炭素と金属が結合した化合物である。1世紀以上の歴史をもつ有機金属化学において、数多くの有機金属化合物が発見、新たに開発されてきた。有機金属化合物に関する研究分野は無機化学および有機化学の両分野にまたがり、人工的に合成された化合物だけでなく自然界にも数多く有機金属化合物が存在する。SchlenkやGrignardによって有機リチウムや有機マグネシウムの化学が切り拓かれて以降、有機金属化合物は有機合成においてカルボアニオン等価体として機能する重要な反応剤としての地位を確立した。近年では、このような単純な有機金属化合物に加え、金属と炭素間に多重結合をもつ金属カルベンなどの複雑な有機金属化合物に関する研究も盛んに行われ、オレフィンメタセシスなどの革新的な分子変換反応が開発された。

筆者は、数ある有機金属化合物の中で金属カーバイドに注目した。金属カーバイドとは、置換基をもたない炭素原子が金属に結合した化学種の総称である。本稿では、分子性の金属カーバイドであるカーバイド錯体を炭素原子源として用いる有機合成について紹介する。

炭素原子を起点とする分子骨格構築

カーバイド錯体は、炭素原子そのものが

金属元素に結合する非常にシンプルな構造をもつ化合物である一方で、そのシンプルさがゆえに合成が非常に難しい化合物である。これまでに錯体化学の分野において、カーバイド錯体の合成が数多く挑戦されてきた¹⁾。そのような状況の中で筆者らは、非常に簡便にカーバイドを発生できる手法を開発した。

THF中で四臭化炭素と臭化クロム(II)を1:6のモル比で混合するとクロムのカーバイド錯体が得られる²⁾。ピリジンから再結晶して得られた単結晶をX線回折測定を行うと図1のような結晶構造が得られた。しかし、X線結晶構造解析では炭素と窒素、酸素を見誤る場合も多く、実験中に混入した水や空気による分解生成物が得られたのではないかと疑った。この結晶構造が得られた当初は、このような単純な原料の組み合わせでカーバイド錯体が本当に合成できるのかと、長年錯体化学を専門としてきた筆者としてはすぐには受け入れられなかった。そこで、¹³C標識した四臭化炭素を用いてこのクロム錯体を合成すると確かに¹³Cが導入された化合物が得られたため、カーバイド錯体であることを受け入れるしかなかった。なぜこのような単純なカーバイド錯体の合成法がこれまで見逃されてきたのか？多くの錯体化学の研究者からよく聞かれるが、筆者にとっても大きな謎である。

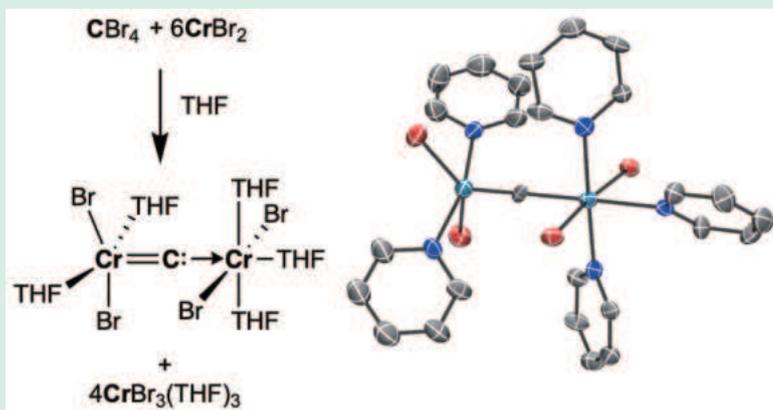


図1 カーバイド錯体の合成 (左) とピリジンが配位したカーバイド錯体の分子構造 (右)

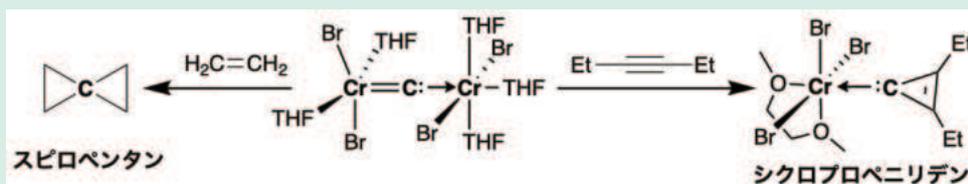


図2 カーバイド錯体を用いるスピロペンタンとシクロプロペニリデン骨格構築

簡便なカーバイド錯体の調製法

カーバイド錯体を簡便に合成できるようになり、次にその反応性について調査した(図2)²⁾。カーバイド錯体とエチレンガスの反応を試すと、2つの三角形の繋がった炭素骨格であるスピロペンタンの生成が¹H NMR測定によって確認された。¹³C標識したカーバイド錯体を用いて同様のエチレンガスとの反応を行うとスピロペンタン骨格中心の四級炭素に¹³Cが導入された。この実験事実を考慮すると、1つの炭素原子上でシクロプロパン化反応が二度進行したことが予想される。この二重シクロプロパン化とも呼べる反応性は、炭素電極のアーク放電を用いた炭素蒸気発生法によって生じる原子状炭素がアルケンと反応する際の反応性に非常に類似するものである³⁾。そのため、カーバイド錯体を原子状炭素の等価体として反応に利用できる可能性が示された。

エチレンのようなアルケンとの反応以外にも、カーバイド錯体とアルキンとの反応を行うと、シクロプロペニリデン錯体が得られた²⁾。アルケンとの反応の場合と違い、アルキンとの反応では三角形の骨格構築は1段階で止まっている。その理由としては、アルキンとの反応で構築されるシクロプロペニリデン構造が芳香族性をもつことで安定化したためだと考えられる。

スピロペンタンやシクロプロペニリデンは、従来の有機合成の手法では構築法が限られている分子骨格である。このカーバイド錯体を用い、アルケンやアルキンのような単純な原料からスピロペンタンとシクロプロペニリデンを一挙に構築する手法の開発は、医薬品分子や機能性分子などの複雑骨格を短工程で組み上げる有機合成法の開拓に繋がることが期待される。

おわりに

以上、本稿ではクロムのカーバイド錯体の簡便な合成法とカーバイド錯体を用いる炭素原子を起点とした分子骨格の構築法について述べた。

カーバイド錯体の発見のきっかけをいただいた高井和彦先生(現岡山大学名誉教授)と本研究に携わってくれた岡山大学の学生にこの場を借りて感謝申し上げます。また、このカーバイド錯体の化学を有機合成に利用する新たな視点をいただき、カーバイド錯体に関する研究を続ける環境を提供いただいた依光英樹先生(京都大学)にもこの場を借りて感謝申し上げます。

- 1) A. Reinholdt, J. Bendix, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 830.
- 2) T. Kurogi, K. Irifune, K. Takai, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 14281.
- 3) P. K. Skell, R. R. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1135.

© 2025 The Chemical Society of Japan



くろぎ・たかし
 [経歴] 2015年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士後期課程修了(指導教員: 川口博之先生), 博士(理学)。同年ペンシルベニア大学訪問研究員(PI: Daniel J. Mindiola 先生), 19年岡山大学大学院自然科学研究科助教(特任)(高井和彦教授)を経て, 21年より現職。[専門] 錯体化学, 有機金属化学, 有機合成化学。
 E-mail: kurogi@org.kuchem.kyoto-u.ac.jp