

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05101

研究課題名(和文) 歪のないビニル錯体からのアルキンの炭素脱離反応の開拓

研究課題名(英文) Development of beta-carbon elimination reactions of alkynes from unstrained vinyl complexes

研究代表者

石井 洋一 (Ishii, Youichi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：40193263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、歪のない遷移金属ビニル錯体からアルキンを脱離するタイプの炭素脱離反応を開発し、脱離の概念をより一般化することを目的とした。実際に1-ナフチルホスフィンや2-フェニルピリジンのシクロメタル化とアルキン挿入で合成したロジウム・イリジウムのビニル型錯体を用い、ホスフィン添加によりアルキンの炭素脱離が誘導されることや、炭素脱離とアルキンの交換・再挿入によるビニル基部分の交換反応を観測することに成功した。一方、シクロプロピルアルキンをを用いて、速度論的な挿入の後に熱力学的な炭素脱離・再挿入過程を経る特異な反応例を見出し、炭素脱離がアルキンの関与する反応で重要な役割を持つことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素脱離反応は炭素-炭素結合の活性化の手法として近年発展しているが、アルキル錯体やアルコキシ錯体からアルケンやケトン脱離する例がそのほぼすべてである。すなわち、従来の炭素脱離反応にはビニル型錯体からアルキンを脱離するタイプのものはほとんどなく、ここが脱離反応を一般的に理解するうえでの未解明領域となっていた。本研究では、特別な歪みのないビニル型錯体の反応性を検討し、アルキンを脱離するタイプの炭素脱離反応が実際に実施可能であることを示した。これは、本反応が新たな炭素-炭素結合活性化の手法となりうることを立証すると同時に、遷移金属錯体の関与する反応の機構解明に重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop  $\beta$ -carbon elimination reactions from unstrained vinyl complexes to form alkynes and thereby to generalize the concept of  $\beta$ -carbon elimination reaction. By using vinyl-type complexes of rhodium and iridium synthesized by the cyclometalation of 1-naphthylphosphine, 2-phenylpyridine, and some other starting compounds followed by alkyne insertion, we have successfully observed the  $\beta$ -carbon elimination reaction of the alkyne moiety induced by phosphine addition as well as the vinyl exchange reaction by way of the sequential  $\beta$ -carbon elimination, alkyne ligand exchange, and re-insertion. Furthermore, in the reaction of cyclopropylalkynes, we found a unique transformation involving a kinetically controlled insertion followed by the thermodynamic  $\beta$ -carbon elimination/re-insertion process. These results indicate that the  $\beta$ -carbon elimination reaction plays a significant role in metal-mediated chemical transformations of alkynes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：炭素脱離 ビニル型錯体 アルキン ロジウム イリジウム シクロメタル化錯体 アルキン挿入

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体の脱離反応の中でも水素脱離反応は古くから知られ、Mizoroki-Heck 反応をはじめとして有機合成反応への利用も数多くなされてきた。一方、炭素脱離反応は2000年頃から開発が始まり、C-C結合の活性化手法として注目されるようになった。しかし、実際に開発された反応のほぼすべてがアルキル錯体やアルコキシ錯体からアルケンやケトンに脱離する反応形式であり、ビニル錯体からアルキンに脱離するものはほとんど知られていない(Fig. 1)。実際、そのような反応の例は、筆者の研究以前はニオブ(アルキル)(アルキン)錯体のアルキル基がアルキン上の置換基と交換する反応系で提案されていたにすぎない<sup>1</sup>。このように、ビニル型錯体からのアルキンの炭素脱離反応が開発されなかったのは、ビニル錯体がアルキル錯体と比較して安定であるのに対し、脱離するアルキンはアルケンよりも高エネルギーなため、ビニル錯体からの炭素脱離は熱力学的に不利な反応と見なされてきたためであろう。



Fig. 1  $\beta$ -Carbon elimination to give alkenes and alkynes.

筆者は、内部アルキンのビニリデン転位を検討する過程でインデニルルテニウム錯体(Ru(indenyl))上でのアルキンのインデニル配位子への可逆的挿入を観測し、この過程がアルキンの炭素脱離反応を含むことを見出した<sup>2</sup>。しかし、この反応はルテニウム中心のインデニル配位子上での<sup>6</sup>-/<sup>5</sup>-転位を伴っており、一般性の高い反応への展開には至らなかった(Fig. 2)。

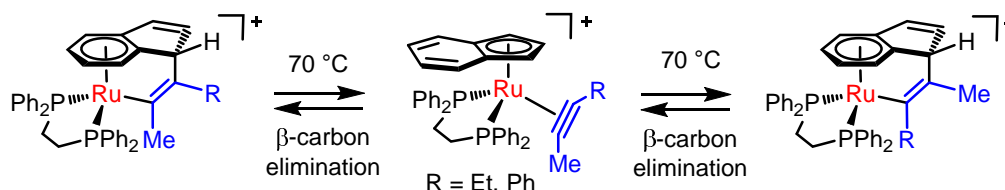


Fig. 2 Our previous observation of  $\beta$ -carbon elimination with a Ru(indenyl) complex.

さらに、イリジウムの2,3,4,5-テトラフルオロ-6-(2-ピリジル)フェニル錯体(Ir(ppy-F<sub>4</sub>))上での内部アルキンのビニリデン転位の検討では、速度論的に生成するアルキン挿入生成物が次第に熱力学的に安定なビニリデン転位生成物へと変化する現象を見出し、その一段階としてアルキンの炭素脱離が含まれることを指摘した(Fig. 3)<sup>3</sup>。本系は多段階反応で炭素脱離に関する詳細を解明することはできなかったが、歪のないビニル錯体でも、熱力学的に安定な行き先があれば、アルキンの炭素脱離を十分に起こせることを実験的にも強く示唆するものであった。

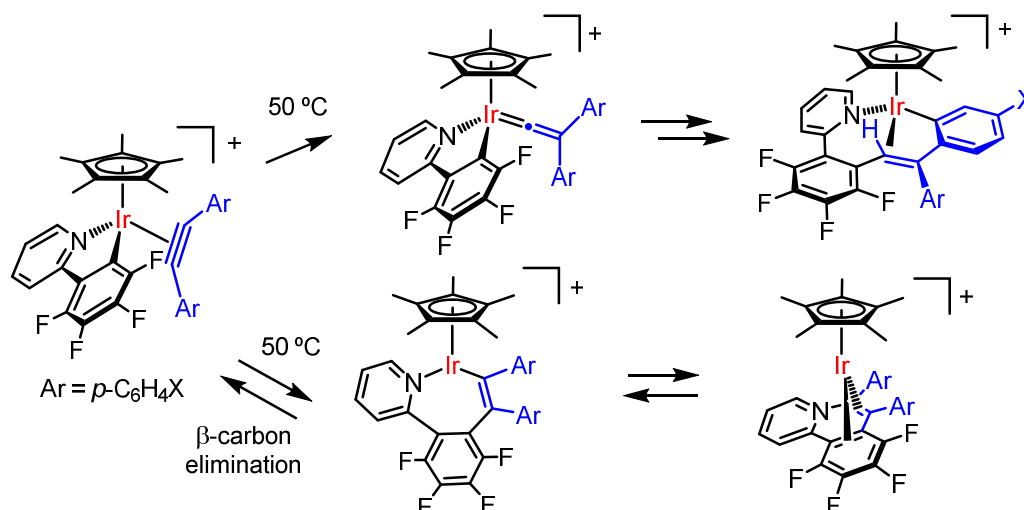


Fig. 3 Our previous observation of  $\beta$ -carbon elimination with an Ir(ppy-F<sub>4</sub>) complex.

しかも、このイリジウムの系の原型といえるロジウムの無置換6-(2-ピリジル)フェニル錯体へのアルキン挿入とC-N還元的脱離に関してはMacgregorらのDFT計算が報告されており<sup>4</sup>、挿

入とその逆反応である 炭素脱離の活性化エネルギーはいずれも 20 kcal/mol 以下で、炭素脱離を観測できる可能性があることが理論化学的にも推察された。以上の背景から、本研究では、従来観測例も極めて稀であった「ビニル錯体からアルキンを脱離するタイプの 炭素脱離反応」を開発することを企図するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、特別な歪のない遷移金属ビニル錯体からの 炭素脱離によりアルキンを脱離する反応系を開発し、炭素脱離反応の概念をより一般化することを目的としている。炭素脱離反応は有機金属化学の基礎反応であるにもかかわらず、アルケンおよびケトンの脱離という、限られた脱離パターンしか達成されていない。この反応の範囲をビニル錯体からのアルキンの脱離に拡張できれば、反応としての一般性を大きく拡大することができる。また、有機金属化学の反応機構研究において、これまで考慮されてこなかった反応に光を当てることができ、従来理解されていなかった反応の詳細な理解が進むものと考えられる。本研究では、アルキンを脱離する炭素脱離反応についての知見を収集すると同時に、そこで得られた知見をもとに、可能な触媒反応への展開、あるいは関連する脱離反応や類似の脱離反応への拡張も検討することとした。

## 3. 研究の方法

本研究では、従来困難と考えられてきたアルキンの炭素脱離に対する考察をもとに、以下の方法で検討を行った。

(1) アルキンの炭素脱離を温和な条件でも直接観察できる反応系を確立する。予備的検討の段階で見出した 2,3,4,5-テトラフルオロ-6-(2-ピリジル)フェニルロジウム錯体、およびシクロメタル化したジフェニル(1-ナフチル)ホスフィンロジウム錯体にジフェニルアセチレンを挿入させたロダサイクル錯体 1 および 2 (2 は C-N 還元的脱離錯体との平衡にある)を用いると(Fig. 4)、比較的温和な条件で炭素脱離が進行することが期待された。そこで、この独自に開発した配位子系を用いて、アルキンの炭素脱離がどのような場合に進行可能なのかを実験的に明らかにし、一般性を確認することとした。実際、1 および 2 は特別な歪みのないメタラサイクル状のビニル錯体であるが、これまで難しかった炭素脱離反応の直接的確認や NMR 測定による追跡を行うことができるという点で、極めて優れた反応系であることが明らかとなった。

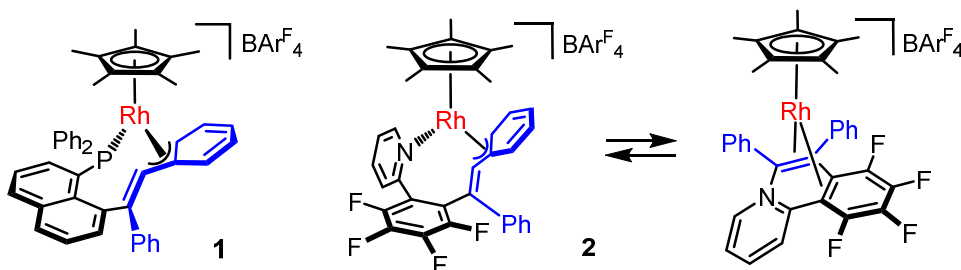


Fig. 4 Complexes used in this study.

(2) ここで見いだされた反応系を用いて、速度論解析および DFT 計算を併用することにより、反応の熱力学的および量子化学的特徴を明らかにする。従来の炭素脱離反応では小員環の開環などの特別な駆動力を必要とする例が多く、それが反応設計の制約ともなっていた。本研究では歪のないビニル錯体からのアルキンの炭素脱離を熱力学・理論化学的側面も含めて詳細に調べることにより、炭素脱離全体の理解を深化させ、一般化することを目指す。とりわけ、反応の駆動力の見直しは、この分野においてこれまで見過ごされていた視点である。

## 4. 研究成果

(1) ナフチルホスフィンから誘導されるロダサイクル錯体上での炭素脱離の観測

まず、ナフチルホスフィンと  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  から誘導できるロダサイクル錯体  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}\{\text{PPh}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)\}]$  に  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ) 存在下でジフェニルアセチレンを反応させてカチオン性環状ビニル錯体 1 を合成し、この錯体が 3-位のフェニル基の配位により 3-ベンジル型の構造を持つことを確認した。続いて 1 の反応性を検討したところ(Fig. 5)、0 という驚くべき温和な条件下でもジ(*p*-トリル)アセチレンと反応し、アルキン部分の交換により 1 とその *p*-トリル置換体の平衡混合物を与えた。一方、室温あるいは 0 の条件下で、1 と 2-ブチンとの反応からはジフェニルアセチレンの炭素脱離と 2 分子の 2-ブチンの連続挿入により 9 員環ロダサイクル錯体が、一方 1 と 3-ヘキシンとの反応からはアルキン交換ののち P-C 間で還元的脱離した 4-ホスファフェナレニウム錯体が、それぞれ得られた。1 と  $\text{PPh}_3$  との反応はジフェニルアセチレンが脱離したのち金属中心にホスフィンが配位した生成物を高収率で与えた。いずれも、炭素脱離が極めて温和な条件で進行できることを示している。以上から、アルキンの炭素脱離プロセスは従来ほとんど未知であったものの、実際には温和な条件下で進行可能であることを実験的に証明することができた<sup>5</sup>。

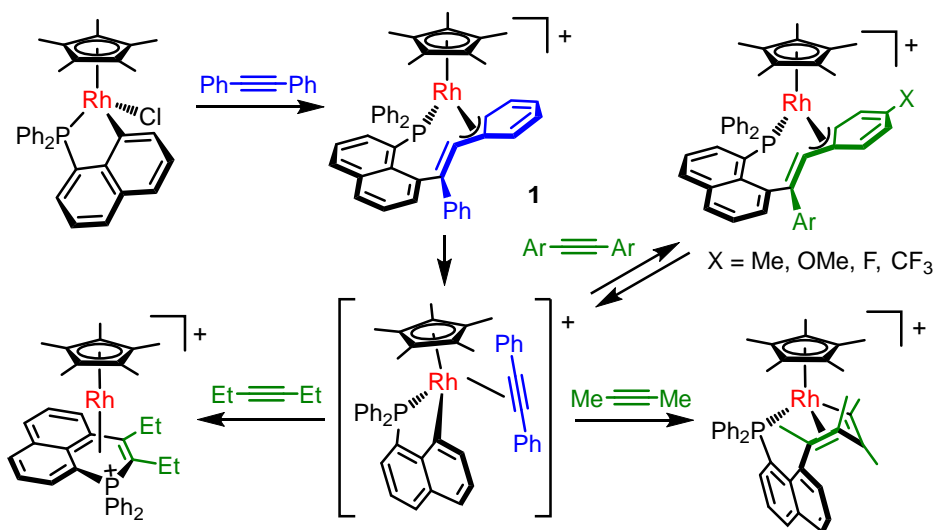


Fig. 5  $\beta$ -Carbon elimination at the cyclometallated  $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{PPh}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)\}]^+$  complex.

(2) フッ素置換フェニルピリジンから誘導されるロダサイクル錯体上での炭素脱離の観測

フッ素置換フェニルピリジンと $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ から合成できるフッ素置換 2-(2-ピリジル)フェニルロジウム錯体へのジフェニルアルキンの挿入では、ロダサイクル 2 が合成できる。2 は C-N 還元的脱離が進行した錯体との平衡状態にある特徴的な化合物である。この 2 を用いて、そこからの炭素脱離を経たビニル基交換反応を検討したところ、この反応も比較的温和な条件下で進行することを確認することができた。また、その速度論解析を行い、アルキン挿入と炭素脱離、および同時に進行する N-C 還元的脱離の速度論および平衡の定量的な解析に成功した (Fig. 6)。一方で、フッ素置換 2-(1-ピラゾリル)フェニルロジウム錯体の場合には N-C 間の還元的脱離が併発しないため、より明確に炭素脱離反応を直接追跡できることを示した。

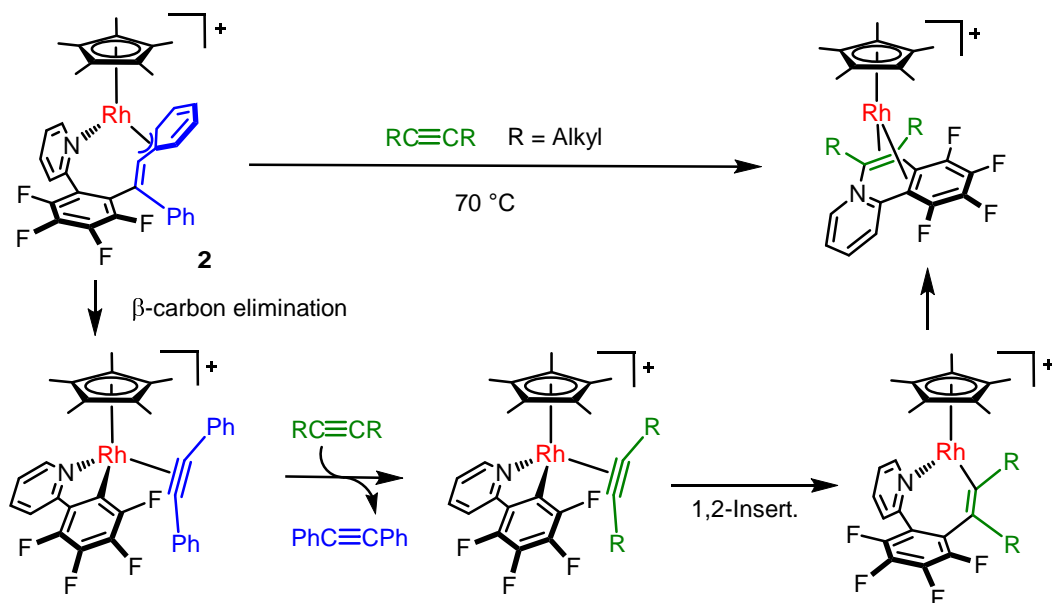


Fig. 6  $\beta$ -Carbon elimination at the cyclometallated  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy}-\text{F}_4)]^+$  complex.

さらに、フッ素置換(2-ピリジル)フェニルロジウム錯体およびイリジウム錯体と(シクロプロピル)(フェニル)アセチレンの反応を検討した結果、一般的な(シクロプロピル)(フェニル)アルキンの挿入とは逆の挿入方向(シクロプロピルが金属側、1,2-挿入)でアルキン挿入が進行した後にシクロプロパンの開環とインデン骨格形成が進行することが見出された。加えて、温和な条件下で反応を行えば通常の 2,1-挿入が進行して<sup>3</sup>-フェニルビニル型錯体が生成するが、この<sup>3</sup>-フェニルビニル型錯体は加熱条件下ではインデン骨格をもつ錯体へと異性化した (Fig. 7)。このことは、第一段階であるアルキンの挿入は速度論的にはフェニル基が金属側に位置する方向(2,1-挿入)で進行するものの、生成した<sup>3</sup>-フェニルビニル型錯体は熱力学的な最安定生成物ではなく、加熱条件下ではアルキン部分の炭素脱離・再挿入の過程を経て<sup>2</sup>-シクロプロピルビニル型錯体に異性化し、そこからシクロプロパンの開環とインデン骨格の形成が進行したと結論付けられた。この反応系は、炭素脱離反応が反応全体の方向を制御する分岐点になっ

ている点で興味深い。

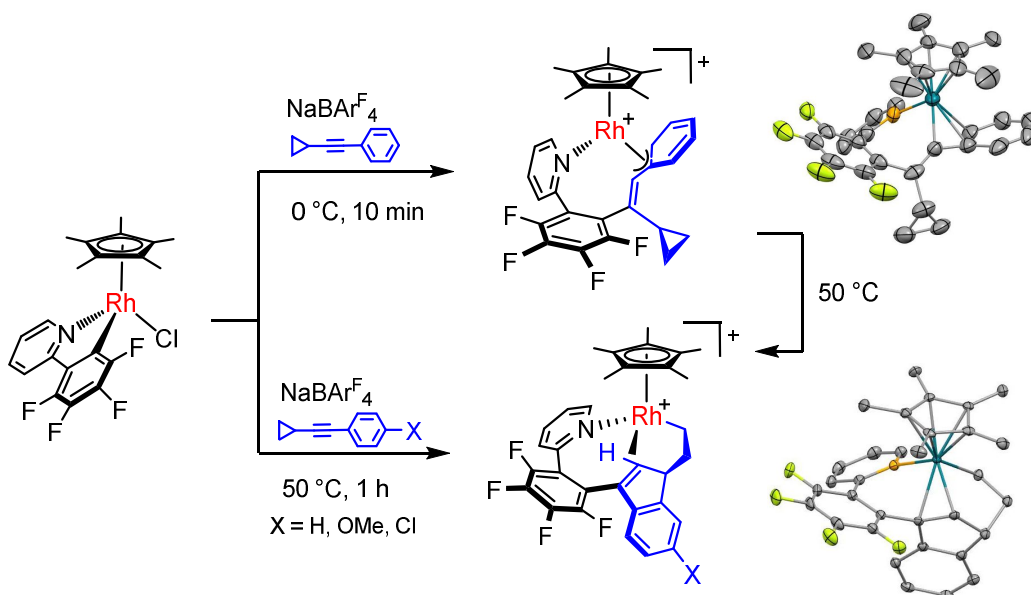


Fig. 7 Reactions of  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy-F4})]^+$  with (cyclopropyl)(aryl)acetylene.

### (3) その他の検討結果

今回の検討では触媒反応の開発には至らなかったが、関連した反応の触媒サイクルにおいて本研究で見出された炭素脱離が重要な役割を果たしているという指摘が既になされていて、触媒反応の反応機構解明に一石を投じることができたと考えている<sup>6,7</sup>。一方、ビフェニルホスフィンから誘導されるロジウムおよびイリジウムのシクロメタル化錯体へのジフェニルアセチレンの挿入では、挿入後に新規な環化・脱芳香族化が進行し、さらにロジウムの場合には加熱によりリン脱離反応が観測された(Fig. 8)。また、カリックスアレーンから誘導したイリダサイクル錯体と末端アルキンの反応において、今回見出した炭素脱離の拡張ともいえる炭素脱離を含む反応機構が見出された<sup>8</sup>。これらは炭素脱離反応と密接にかかわる新規反応と考えられ、引き続き検討を行っていく。

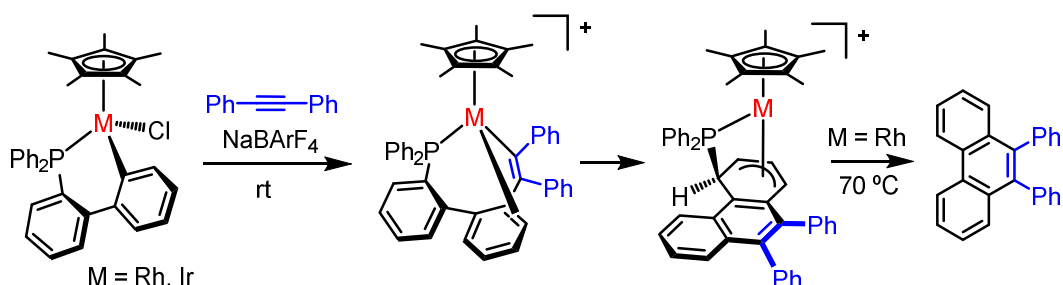


Fig. 8 Cyclodearomatization of metallacycle complexes derived from biphenylphosphine.

### (4)文献

- 1) Etienne, M.; Mathieu, R.; Donnadieu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3218–3228.
- 2) Ikeda, Y.; Mutoh, Y.; Imai, K.; Tsuchida, N.; Takano, K.; Ishii, Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 4353–4358.
- 3) Ikeda, Y.; Kodama, S.; Tsuchida, N.; Ishii, Y. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17448–17452.
- 4) Davies, D. L.; Ellul, C. E.; Macgregor, S. A.; McMullin, C. L.; Singh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9659–9669.
- 5) Iwamoto, T.; Shibuya, K.; Takakuwa, T.; Kuwabara, T.; Ishii, Y. *Organometallics* **2022**, *41*, 182–186.
- 6) Geer, A. M.; Navarro, J.; Alamán-Valtierra, P.; Coles, N. T.; Kays, D. L.; Tejel, C. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 6610–6618.
- 7) Hirako, N.; Yasui, T.; Yamamoto, Y.; *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 10971–10978.
- 8) Iwamoto, T.; Hasegawa, H.; Mori, D.; Yamazaki, T.; Fujinuki, K.; Ishii, Y. *Chem. Eur. J.* in press.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Takahiro Iwamoto, Koushi Shibuya, Tomoyuki Takakuwa, Takuya Kuwabara, and Youichi Ishii	4. 巻 41
2. 論文標題 Experimental Observation of $\beta$ -Carbon Elimination from Alkenylrhodium Complexes through Exchange Reactions of the Alkenyl Unit	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 182-186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00695	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 Takahiro Iwamoto, Hibiki Hasegawa, Daiki Mori, Takuya Yamazaki, Kanako Fujinuki, and Youichi Ishii	4. 巻 30
2. 論文標題 Post-synthetic Modification of Calix[4]arene Framework by Iridium-Mediated Alkyne Insertion into an Inert C-C bond: A Novel Strategy for Unsymmetrical Macrocycles	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
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 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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 司馬友里, 高桑智就, 佐貫黙雷, 秋山世治, 桑原拓也, 岩本貴寛, 石井洋一
2. 発表標題 フッ素置換ピリジルフェニルロジウム錯体とシクロプロピルアルキンの挿入/開環反応の機構
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Shiba, T. Takakuwa, M. Sanuki, S. Akiyama, T. Kuwabara, T. Iwamoto, Y. Ishii
2. 発表標題 Sequential Insertion/Ring-Opening Reactions of Cyclopropylalkynes with Fluorinated Pyridiylphenyl Complexes
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoyuki Takakuwa, Mei Kakimoto, Mokurai Sanuki, Takayuki Namba, Takuya Kuwabara, Takahiro Iwamoto, and Youichi Ishii
2. 発表標題 Observation of $\beta$ -Carbon Elimination of Alkynes from a Vinylrhodium Complex
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高桑智就、岩本貴寛、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 置換ピリジルフェニルロジウム錯体とアルキンの反応における置換基効果
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 司馬友里、高桑智就、佐貫黙雷、岩本貴寛、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 フッ素置換ピリジルフェニル錯体とシクロプロピルアルキンの挿入/開環反応に関する研究
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 海老原拓哉、高桑智就、岩本貴寛、石井洋一
2. 発表標題 フェニルピラゾリル基をもつアルケニルロダサイクルの $\beta$ -炭素脱離
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 新谷健太郎、互井孔貴、半田彩恵、岩本貴寛、石井洋一
2. 発表標題 ビニルホスフィンから誘導されるシクロメタレート錯体のアルキン挿入と環化異性化反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024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
研究分担者	岩本 貴寛  (Iwamoto Takahiro)  (50735355)	中央大学・理工学部・助教    (32641)	

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
---------	---------