

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15564

研究課題名(和文) 金属トロポノイド錯体を用いた触媒的分子変換反応の開発

研究課題名(英文) Development of catalytic transformations using troponoid complexes

研究代表者

兒玉 拓也 (Kodama, Takuya)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80823989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では環状共役ケトンであるトロポンを配位子としたロジウム、イリジウム、および鉄錯体を合成し、その構造、物性、および反応性を明らかにした。合成したロジウム錯体を用いて触媒水素移動反応が進行することを見出した。また、関連するニッケル錯体の合成を検討した際に見出したトロポン誘導体の環縮小反応に関して、錯体化学的観点から詳細に機構を検討し、これを触媒化した。さらに、トロポロンと9-ヒドロキシフェナレノンとの構造類似性に着目し、後者のアミノ誘導体を配位子とした低原子価典型元素錯体を合成し、その物性・反応性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、電子系骨格であるトロポロンが触媒反応の配位子として機能することが示された。また、ニッケル錯体を用いて小分子の脱離をともないながら触媒的に環縮小反応は、近年活発に研究が展開されている分子編集反応のひとつとして意義がある。更に、本研究で開発したフェナレニル型配位子は、近年その利用が期待されている低原子価典型元素錯体を安定化するための有用な配位子として寄与すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：The rhodium, iridium, and iron complexes bearing 4,5-benzotropone ligands are synthesized and characterized. Some of the complexes exhibited catalytic activity for the N-alkylation of aniline via borrowing hydrogen. As a part of this study, we developed the catalytic ring contraction reaction of troponone skeleton by nickel catalysis. The choice of an appropriate ligand allows for selective synthesis of four different products via the cleavage of a seven-membered carbocyclic skeleton. Furthermore, low-valent main group element complexes bearing phenalenyl-based ligand are synthesized and characterized.

研究分野：錯体化学

キーワード：トロポロン 遷移金属錯体 典型元素錯体 触媒的分子変換

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を用いた結合活性化は有機合成化学において広く用いられる手法である。これらの多くは金属の価数変化や結合様式の変化を伴いながら金属中心で進行する。この際、配位子は電子的効果や立体的効果の制御を担っており直接反応には関与しない。これに対し、金属と配位子の両方が結合活性化に関与する金属配位子協働作用(総説: Milstein *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236; Nozaki *et al.* *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10393.)が近年注目を集めている。これにより、金属中心で進行する結合活性化とは異なる反応性・選択性の発現が期待される。本研究では、金属配位子協働作用を示す新規錯体の開発を目指し、配位子としてプロトン化により芳香族性を発現する環状共役ケトンであるトロポン誘導体に着目した。

2. 研究の目的

本研究ではトロポン誘導体を配位子とした新規錯体を合成し、分光学的手法を用いてその物性を評価する。反応性、得られた知見を基に「金属配位子協働作用」を示す新規触媒系を創出することを目的とした。

3. 研究の方法

金属配位子協働作用を示す新規錯体を開発すべく、配位子の候補となるトロポン誘導体を合成し、分光学的手法によりその分子構造的、電子構造的特性、およびプロトン化反応に関して調査した。上記知見を基に、種々の金属との錯体形成し、合成した錯体に関して構造・物性・反応性を調査した。

4. 研究成果

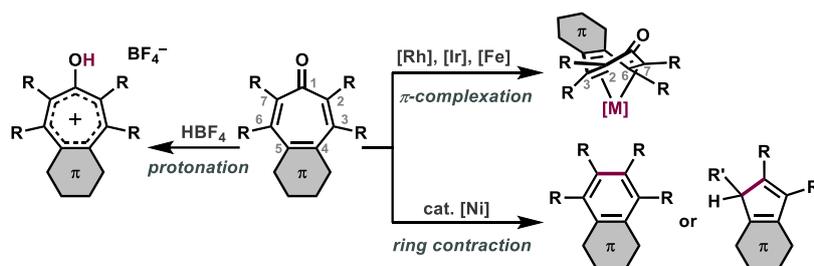


図1 本研究の概要

(1) ベンゾトロポン誘導体のプロトン化反応に関する研究

錯体の安定性向上のため4,5-位に縮合環を有するトロポン誘導体 **1** を配位子の候補とした。ベンゾトロポン誘導体のプロトン化に関する知見が乏しかったため、錯体合成に先立ち、配位子のプロトン化反応を検討した。ベンゾトロポン **1a-1c** に対し HBF<sub>4</sub> を作用させることにより、対応するヒドロキシトロピリウム **2a-2c** を高収率で合成し(図2)、X線結晶解析によりその構造を明らかにした(図3)。得られた **2a-2c** は、対応する **1a-1c** と比較し七員環部(環A)の結合交替が小さくなっており、HOMA および NICS(1) の値も七員環部の芳香族性の発現を示唆していた。さらに無置換体の AICD プロットより、**1** の反磁性環電流がベンゼン環(環B)にのみ観測されるのに対し、**2a-2c** は環全体に反磁性環電流の誘起が観測され(図4)、各種測定結果と矛盾しない。これらの基礎的な知見により、縮環トロポン誘導体の材料や配位子としての応用が進むことが期待される。

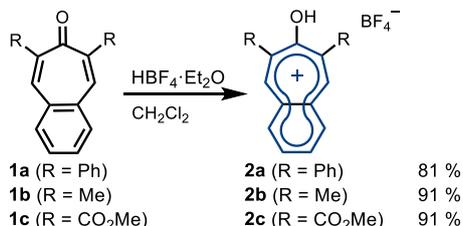


図2 4,5-ベンゾトロポン誘導体のプロトン化反応

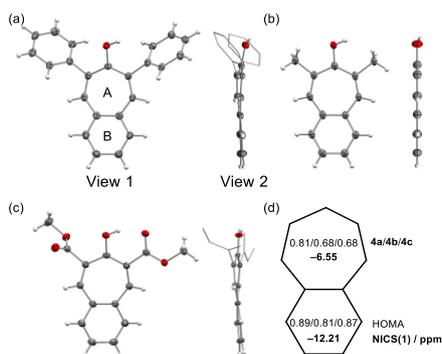


図3 (a)-(c)1-ヒドロキシ4,5-ベンゾトロピリウムのORTEP図(対イオンは省略); (d) 2a-2cのHOMA値、4の無置換体の環Aと環BのNICS(1) / ppm値

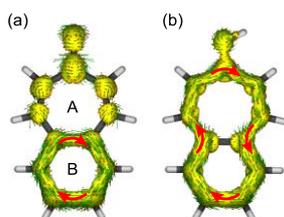


図4 (a)4,5-ベンゾトロポン1および(b)対応する共役酸2のAICDプロット

## (2) ベンゾトロポン誘導体を配位子に有する金属錯体の合成と反応性

シクロペンタジエノンを配位子としたロジウム錯体の合成法を参考に、ベンゼン中、1と $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ を反応することで、対応するロジウム錯体3を合成した(図5)。対応するイリジウム錯体4aおよび得られた錯体の $\text{CDCl}_3$ 中での $\beta$ 位のプロトンNMRケミカルシフトは、配位子に比べて高磁場シフトしており、アルケン部位の金属への配位が示唆されました。X線結晶構造解析の結果、1が金属に $\eta^4$ 配位し、タブ型のコンフォメーションを取っている2核錯体であった。また、1aおよび1fと $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ との反応により鉄錯体5a、6fをそれぞれ合成した。金属配位子協働作用が関与する反応として水素移動反応をモデル反応として検討したところ、ロジウム錯体3aおよび3cを触媒として用いた際に良好な収率で生成物を与えた(図6)。本反応はトロポン誘導体を $\pi$ 型配位子に有する錯体を触媒として用いた世界発の例であり、詳細な機構を明らかにすることで金属配位子協働作用による有用な触媒反応への展開が期待される。

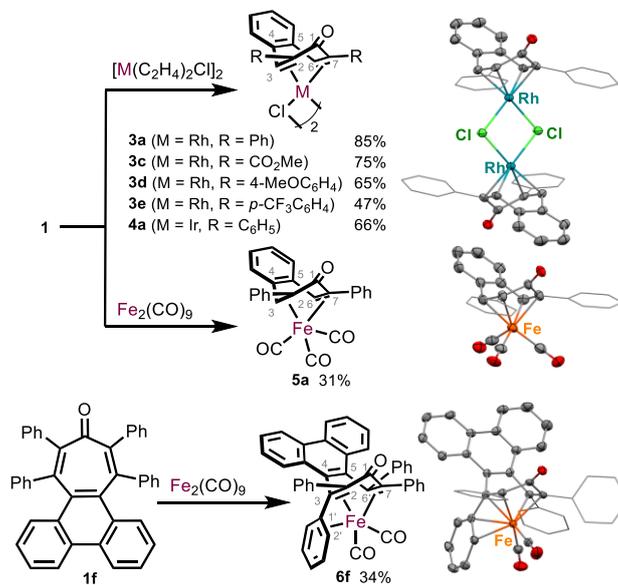


図5 トロポン誘導体を配位子としたロジウム、イリジウム、および鉄錯体の合成

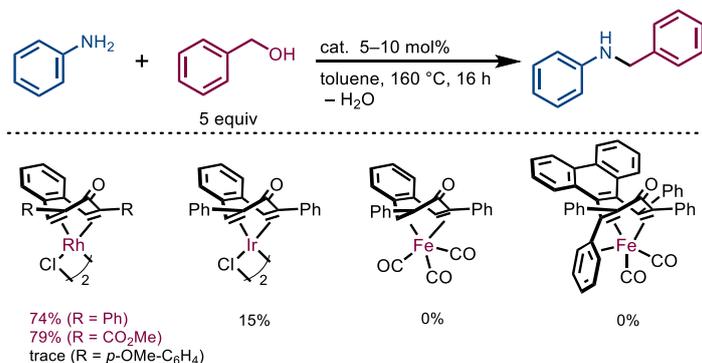


図6 トロポン錯体を用いた錯体触媒の水素移動反応。

(3) ニッケル錯体を用いたトロポン誘導体の触媒的環縮小反応の開発

上記(2)の研究に関連して、対応するニッケル錯体の合成を検討していた際、目的の $\pi$ 配位錯体の代わりに、配位子のカルボニル基が脱離する脱カルボニル化反応が進行することを見出した(図7上)。ニッケルを用いた脱カルボニル化反応(Tobisu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1416.)が160 °Cという高温を要するのに対し温和な条件で反応が進行したことから、反応が触媒的に進行する可能性を期待した。条件検討の結果、縮環系のトロポン誘導体において $\pi$ -ニッケル-N-ヘテロ環状カルベン配位子を用いる条件で触媒的に脱カルボニル化反応が進行することを見出した(図7下)。本反応は $\beta$ 位の官能基および縮環様式に敏感であり、X線構造解析により、本反応の進行にはvan der Waalsひずみが重要であることが示唆された(図8)。一方、二座のホスフィン配位子を用いる条件では、アルコール添加条件で2炭素環縮小反応が進行することを見出した(図9)。また、X線構造解析により、本反応にケテン錯体が関与していることを明らかにした(図10)。さらに、エステルや複雑なシクロブタノン構造へと導くことも可能であり、触媒条件を制御することで当初計画していた芳香族化合物を含む4種類の構造を作り分ける手法を開発できた(図11)。本反応は、ニッケル錯体を用いて小分子の脱離をとめないながら触媒的に環を縮小する変換反応であり、近年活発に研究が展開されている分子編集に位置づけられる。また強固な炭素-炭素結合を切断するための新たな戦略を提案できた点で学術的意義がある。

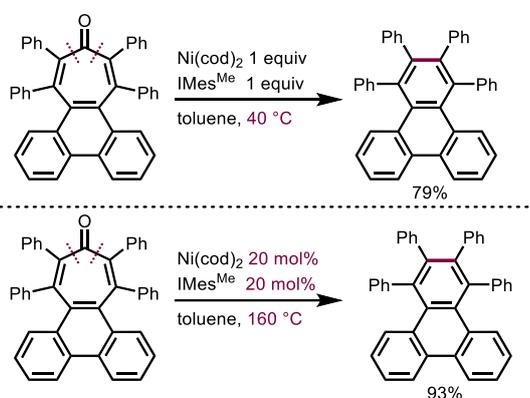


図7 ニッケル錯体によるトロポン誘導体の脱カルボニル化反応

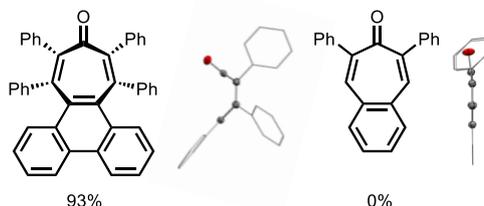


図8 脱カルボニル化反応における収率の構造依存性

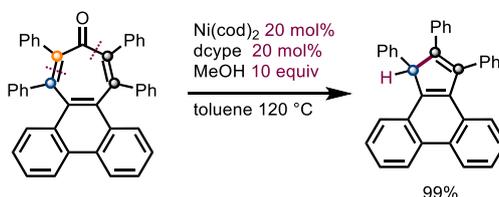


図9 ニッケル触媒による2炭素環縮小反応

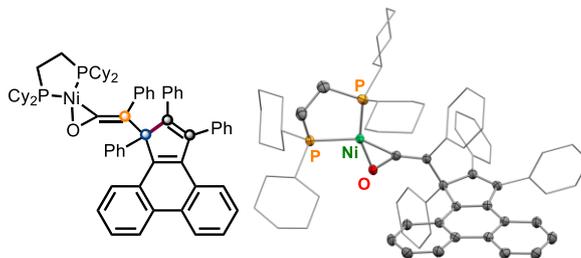


図10 中間体の構造

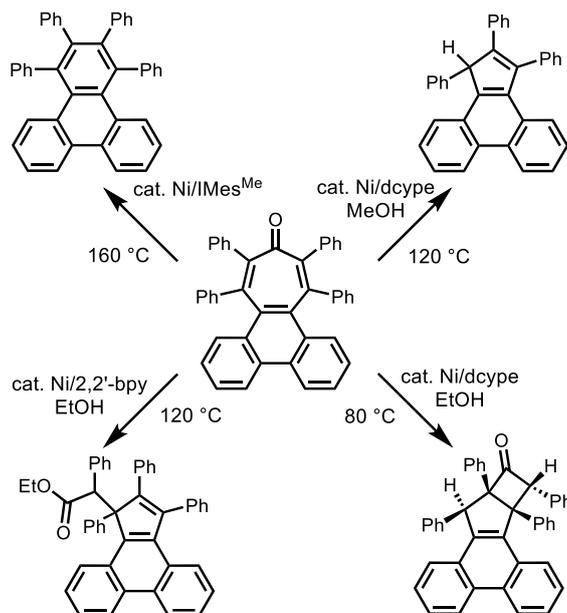


図11 触媒制御によるトロポンの多様な環構造への変換反応

(4) フェナレニル型配位子を有する典型元素錯体の合成と物性  
 トロポンの $\alpha$ 位にヒドロキシ基を有するトロポロン(図12左)は、種々の金属と錯形成する二座配位子として働くことが知られている。今回、縮合多環系キノンである9-ヒドロキシフェナレノン(図12右)とトロポロンとの構造類似性に着目し、アミノ誘導体を配位子として用いた典型元素錯体を合成し、その物性および反応性を明らかにした(図13)。本知見は低原子価典型元素錯体の理解の深化に寄与する。また本配位子は低原子価化学種の安定化に有用が期待できる。

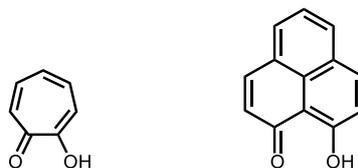


図12 トロポロン(左)および9-ヒドロキシフェナレノンの分子構造

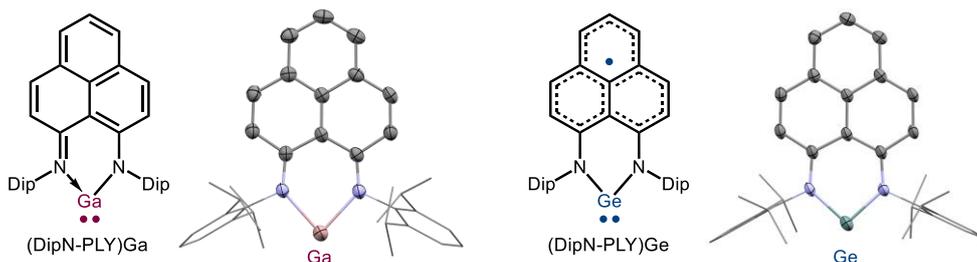


図13 フェナレニル型配位子を有する低原子価典型元素錯体

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kodama Takuya, Saito Kanako, Tobisu Mamoru	4. 巻 13
2. 論文標題 Nickel-catalyzed skeletal transformation of tropone derivatives C-C bond activation: catalyst-controlled access to diverse ring systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4922 ~ 4929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC01394K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kodama Takuya, Mukai Nijito, Tobisu Mamoru	4. 巻 62
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Reactivity of a Gallylene Derivative Bearing a Phenalenyl-Based Ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6554 ~ 6559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c00697	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 Kodama Takuya, Uchida Kenta, Nakasuji Chihiro, Kishi Ryohei, Kitagawa Yasutaka, Tobisu Mamoru	4. 巻 62
2. 論文標題 Open-Shell Germylene Stabilized by a Phenalenyl-Based Ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7861 ~ 7867
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 -
1. 著者名 Kodama Takuya, Kawashima Yuki, Uchida Kenta, Deng Zhirong, Tobisu Mamoru	4. 巻 86
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of 1-Hydroxy-4,5-arene-Fused Tropylium Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13800 ~ 13807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c01818	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 Kodama Takuya, Kawashima Yuki, Deng Zhirong, Tobisu Mamoru	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of 4,5-Benzotropone Complexes of Iron, Rhodium, and Iridium and Their Potential Use in Catalytic Borrowing-Hydrogen Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4332 ~ 4336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03587	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8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 斉藤 加奈子、兒玉 拓也、鳶巣 守
2. 発表標題 Ni触媒を用いた炭素 - 炭素結合切断を経る縮環トロポンの変換反応
3. 学会等名 第41回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 兒玉 拓也、斉藤 加奈子、鳶巣 守
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Transformation of Tropone Derivatives via C-C Bond Cleavage
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 斉藤 加奈子、兒玉 拓也、鳶巣 守
2. 発表標題 ニッケル触媒による4,5位が縮環したトロポン誘導体の炭素 - 炭素結合切断反応
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Kodama, Kanako Saito, Mamoru Tobisu
2. 発表標題 Nickel catalyzed C-C bond cleavage of tropone derivatives
3. 学会等名 Pacifichem 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川島 裕貴、兒玉 拓也、鷲巢 守
2. 発表標題 ベンゾトロポン類縁体およびその遷移金属錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 兒玉 拓也、川島 裕貴、Zhirong Deng、鷲巢 守
2. 発表標題 4,5-ベンゾトロポンを配位子とした鉄、ロジウム、およびイリジウム錯体の合成と触媒反応への応用
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ニッケル触媒による トロポン誘導体の炭素-炭素結合切断反応
2. 発表標題 斉藤 加奈子、兒玉 拓也、鷲巢 守
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川島 裕貴、兒玉 拓也、鷹巢 守
2. 発表標題 ベンゾトロポン類縁体およびその遷移金属錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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
---------	---------