

カルボニルの脱離をともなう

触媒的芳香族化合物構築法の研究

代表研究者 児玉 拓也
大阪大学 大学院 工学研究科 応用化学専攻 助教

研究要旨

芳香族化合物は液晶や有機半導体、有機トランジスタなど、次世代のエレクトロニクスの根幹を担う重要な物質群である。これらの有機材料の機能の本質は、共役 π 電子系にあり、その構築においては、炭素-炭素結合の形成が鍵となる。2010年にノーベル化学賞の受賞対象となったクロスカップリング反応は、革新的な芳香族化合物の合成法として受け入れられている (Miyaura, Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.)。しかしながら基質量のハロゲン塩が廃棄物として副生することに加え、化石資源のハロゲン化が必要であるといった問題点があった。したがって、望む機能を発現するために必要な炭素-炭素結合を形成する新規反応の開発が求められている。

2017年、研究代表者の所属する研究グループは、ニッケル錯体を鍵としたケトンの脱カルボニル化反応による炭素-炭素結合形成反応を報告した (Tobisu, Chatani *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1416.)。しかしながら、当量のニッケル錯体の使用が必須であり、その触媒化には課題が残されていた。一方申請者らは、本手法をアミドやアシルシランへと適用し、二座配位子を用いることで脱カルボニル化をともなう触媒的炭素-窒素、炭素-ケイ素結合形成反応へと展開してきた (Kodama, Tobisu, Chatani *et al. Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6666; Kodama, Tobisu *et al. J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7588.)

上記知見を踏まえ本研究では、基質として環状共役ケトンであるシクロヘキサトリエノン(トロポン)に着目した。トロポンは脱カルボニル化によりベンゼン環が形成されるため、反応が効率的に進行すると考えた。条件検討の結果、縮環系のトロポン誘導体においてニッケル-*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が進行することを見出した。さらに配位子のスクリーニング中、二座のホスフィン配位子を用いる条件で2炭素環縮小反応が進行することを見出した。さらに、X線構造解析により、脱カルボニル化反応の進行には van der Waals ひずみが重要であること、および後者の環縮小反応ではケテン錯体が関与していることを明らかにした。