

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：2020～2022

課題番号：20K15258

研究課題名(和文) 典型元素を含むPAH間の相互作用を基軸とした動的化学システムの創出

研究課題名(英文) Development of dynamic molecular systems using main-group element embedded polycyclic aromatic hydrocarbons

研究代表者

安藤 直紀 (Ando, Naoki)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：80848979

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)：本研究では、ホウ素のLewis酸性性を基軸とした動的分子系の創出に取り組んだ。ポロール構造を組み込んだホウ素含有多環芳香族炭化水素(PAH)の高いLewis酸性性に着目し、典型元素を含むPAH間でのLewis酸・塩基平衡を実証した。オレフィン-ホウ素相互作用をもつホウ素ユニットの開発に成功し、これがFrustrated Lewis Pair (FLP) 型の反応性を示すことを明らかとした。以上を通し、新しい動的分子系の基礎となるコンセプトを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

可逆的な結合や相互作用は、動的な特性をもつ材料の開発に必要な構成要素である。新たな動作原理に基づいた動的分子系(動的化学システム)の創出は、基礎学術見地からの重要性のみならず、スマートマテリアルなどの応用研究を通して、科学技術の飛躍的發展に結びつく可能性を秘めている。本研究では、ホウ素のLewis酸性を活かした動的分子系の基礎となるコンセプトを提案した。これらの成果を利用した新機軸の分子系への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have explored the dynamic molecular systems using the Lewis acidity of a boron atom as a key essence. The Lewis acid-base equilibrium among the main-group element embedded polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was demonstrated by employing the highly Lewis acidic boron-containing PAH bearing a borole substructure. New boron-based acceptor units with olefin-borane interactions were synthesized. Noteworthy is that the donor-acceptor compounds with these units exhibited the Frustrated Lewis Pair-type reactivity. Throughout these findings, promising concepts have been presented as the basis for a new dynamic molecular system

研究分野：有機化学

キーワード：ホウ素 Lewis酸性 配位結合 刺激応答性 Frustrated Lewis Pair

### 1. 研究開始当初の背景

可逆的な結合や相互作用は、刺激応答性や自己修復特性をはじめとする動的な特性をもつ材料の開発に必要な不可欠な構成要素であり、近年、その重要性がますます高まっている。たとえば、共有結合でありながら可逆的に解離 - 結合を繰り返すことのできる結合は、動的共有結合として注目を集め、自己修復材料などへの応用研究が進められている。また、水素結合や  $\pi$  - 相互作用などの非共有結合性相互作用は、超分子化学において広く利用されている。そのため、新たな動作原理に基づいた動的分子系(動的化学システム)の創出は、基礎学術見地からの重要性のみならず、スマートマテリアルなどの応用研究を通して、科学技術の飛躍的發展に結びつく可能性を秘めている。

### 2. 研究の目的

本研究では、ホウ素の Lewis 酸性を基軸とした動的分子系の創出を目的とした。この実現に向け、まず典型元素を組み込んだ多環芳香族炭化水素(PAH)に着目した。PAH に対するホウ素あるいは窒素・リンの導入は、PAH に Lewis 酸性・塩基性を付与することができる。芳香族化合物の  $\pi$  - 相互作用に加え、この元素由来の特性を活用することで、新しいコンセプトに基づく動的分子系が構築できるのではないかと考えた。また、Frustrated Lewis Pair (FLP) 型の反応性を活用することができれば、一般的な 共役ホウ素化合物が応答性を示さない Lewis 塩基との付加体形成が可能となり、従来の分子系とは異なる動的特性の発現につながると期待される。そこで本研究では、これら 2 つの観点から新たな動的分子系を実現する分子骨格の開拓に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

申請者はこれまでに、PAH 骨格にポロール構造を組み込むことで高い Lewis 酸性を付与できることを明らかにしている。そこで、ポロール構造を組み込んだ PAH とリンを含む PAH をモデル化合物として用い、典型元素を含む PAH 間における Lewis 酸・塩基平衡の検証を行った。また、本研究の遂行には、高ルイス酸性ホウ素含有 PAH の創出が不可欠であったため、ポロール構造を含む PAH を基盤とし、Lewis 酸性をさらに向上させた PAH の開発に取り組んだ。一方で、FLP 型の反応部位としてオレフィンを採用し、ホウ素の近傍にオレフィン部位を配置したホウ素ユニットの開発とその Lewis 塩基に対する応答性を精査した。

### 4. 研究成果

#### (1) 典型元素を含む PAH 間での Lewis 酸・塩基平衡の検証

ポロール構造を組み込んだ PAH **1** のピリジンとの会合定数は  $K > 10^6 \text{ M}^{-1}$  であり、既報のホウ素含有 PAH の中でも高い Lewis 酸性をもつ。この高い Lewis 酸性に起因して、**1** がトリフェニルホスフィンと Lewis 酸・塩基錯体を形成することを明らかにしている。これを踏まえて、今回、ホウ素を含む PAH **1** とリンを含む PAH としてホスファトリアンギュレン誘導体 (PT) を基質として用い、典型元素を含む PAH 間における Lewis 酸・塩基平衡の実現可能性を検討した(図 1a)。紫外可視吸収スペクトルを用いた滴定実験により、ホウ素 - リン錯体 **1**・PT の形成に伴う吸収スペクトルの変化が確認された。この時のスペクトル変化から算出された会合定数は  $K = 61 \text{ M}^{-1}$  であった。**1**・PT の単結晶は得られなかったが、誘導体 **1** を用いた単結晶 X 線結晶構造解析により、ホウ素 - リン間で配位結合をもつ Lewis 酸・塩基錯体の形成が確認された(図 1b)。これらの結果から、典型元素を含む PAH 間での Lewis 酸・塩基平衡が実証された。また、温度可変吸収・蛍光スペクトル測定により、このホウ素 - リン錯体 **1**・PT では、加熱や光照射により三配位化学種である **1** が再生することがわかった。すなわち、熱や光に応答して、ホウ素 - リン結合の開裂が生じることを見出した。上記の結果は、*J. Am. Chem. Soc.* 誌に掲載され、Supplementally Cover としてハイライトされた。ホウ素含有 PAH とピリジン誘導体との Lewis 酸・塩基平衡は数多く報告されているが、典型元素を含む PAH 間での錯形成は前例がなく、この分野における重要な成果と位置付けられる。

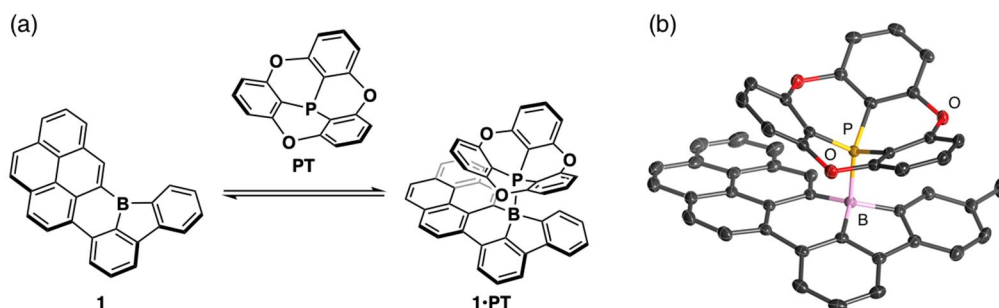


図 1. (a) 化合物 **1** と PT 間での Lewis 酸・塩基平衡、(b) ホウ素 - リン錯体 **1**・PT の結晶構造

## (2) 高 Lewis 酸性ホウ素含有 PAH の創出

ボロール構造を組み込んだ PAH 1 を用いることで、典型元素を含む PAH 間での Lewis 酸・塩基平衡を実証できたが、1 とホスファトリアンギュレン誘導体 (PT) との会合定数は小さく、錯形成には過剰量の Lewis 塩基が必要であった。また、PT よりも Lewis 酸性が低いと予想される窒素含有 PAH などの Lewis 塩基性 PAH との錯形成が困難であると想定されたことから、ホウ素含有 PAH の Lewis 酸性の向上が必要であると考えた。そこで、ボロール構造を含む PAH を基盤とし、高 Lewis 酸性ホウ素含有 PAH の開発に取り組んだ。理論計算を用いて基質のスクリーニングを進めた結果、ボロール環にボレピン環を縮環させた化合物 2 が種々の誘導体の中で最も高い Lewis 酸性をもつことが示唆された。この化合物の合成を行い、ピリジンとの Lewis 酸・塩基錯体 2・pyridine として単離に成功した。構造解析の結果、ホウ素まわりが歪みのない四配位構造をとることがわかった。一方で、強い Lewis 酸やメチル化剤を作用させることで、定量的にピリジンが解離した化合物 2 が生成することを見出した。滴定実験により Lewis 酸性を評価したところ、当該分子骨格をもつ化合物が 1 よりも高い Lewis 酸性をもつことが示唆された。以上から、四配位構造における歪みの緩和がホウ素含有 PAH の Lewis 酸性の向上に有効であるといえる。

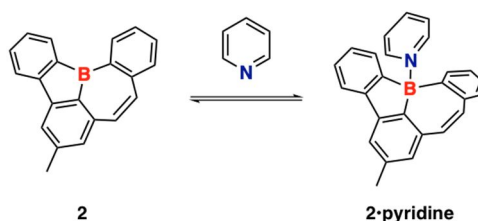


図 2. 高 Lewis 酸性ホウ素含有 PAH 2

## (3) オレフィン - ホウ素相互作用をもつホウ素ユニットの開発

オレフィン - ホウ素 錯体は、オレフィンに対する FLP 型付加反応の中間体として位置付けられている。そこで FLP 型の反応性を活かした動的ユニットとして、オレフィン - ホウ素相互作用をもつホウ素ユニットを設計・合成した。ホウ素上の 2 つのアリール基をアルケニル鎖で二重に架橋し、オレフィン部位をホウ素の近傍に配置することで、オレフィン - ホウ素相互作用を導入できると考えた。当該ユニットは、閉環メタセシス反応と続く Crabtree 触媒を用いた水素化反応により合成した。当該ユニットを導入したドナー - アクセプター型化合物 3a について、単結晶 X 線結晶構造解析および理論計算による詳細な解析を行った結果、室温においてオレフィン - ホウ素間に相互作用をもつことが明らかとなった。3 と Lewis 塩基との相互作用を検討したところ、3 はトリシクロヘキシルホスフィン (PCy<sub>3</sub>) などのかさ高い塩基に対しても光学特性の変化を伴う応答性を示すことを見出した。Lewis 塩基付加体の構造解析を行ったところ、この変化は Lewis 塩基のオレフィン部位への FLP 型付加反応に起因していることが明らかとなった (図 3b)。また、この Lewis 塩基付加体は、加熱により 3 を再生したことから、Lewis 塩基のオレフィン部位への付加が可逆的に進行することがわかった (図 3c)。FLP の概念を 共役材料に組み込むことで、ホウ素化合物の Lewis 塩基に対する応答性の幅を広げること的成功し、新しい動的ユニットとしての展開が期待できる。

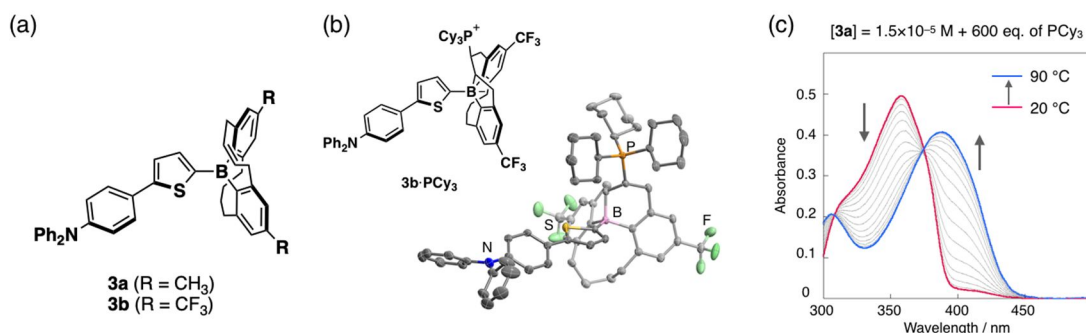


図 3. (a) 化合物 3 の分子構造、(b) PCy<sub>3</sub> 付加体の結晶構造、(c) 3a の温度依存吸収スペクトル

以上、本研究では、ホウ素の Lewis 酸性を基軸とした動的分子系の創出に取り組み、典型元素を含む PAH 間での Lewis 酸・塩基平衡の実証と FLP 型の反応性により動的挙動を示すホウ素ユニットの開発を通し、新しい動的分子系の基礎となる概念を見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Oshimizu Ryo, Ando Naoki, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Olefin-Borane Interactions in Donor- -Acceptor Fluorophores that Undergo Frustrated Lewis Pair Type Reactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202209394
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202209394	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 Ando Naoki, Yamada Takuya, Narita Hiroki, Oehlmann Niels N., Wagner Matthias, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Boron-Doped Polycyclic -Electron Systems with an Antiaromatic Borole Substructure That Forms Photoresponsive B?P Lewis Adducts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9944 ~ 9951
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.1c04251	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 清水悠貴, 安藤直紀, 山田卓弥, 山口茂弘
2. 発表標題 平面固定ホウ酸化合物の構造とLewis酸性の相関
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Shimizu, Naoki Ando, Takuya Yamada, Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 Structure-Lewis Acidity Relationship in Planarized Triarylboranes
3. 学会等名 Pacifichem 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安藤 直紀, 山田 卓弥, 成田 皓樹, Niels Oehlmann, Matthias Wagner, 山口 茂弘
2. 発表標題 ポロールを含む多環式 電子系の創製とホウ素 - リン錯体の光応答性
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 清水 悠貴, 安藤 直紀, 山口 茂弘
2. 発表標題 ポロール骨格を含む高ルイス酸性多環式化合物の合成と物性
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 大清水 凌, 安藤 直紀, 山口 茂弘
2. 発表標題 オレフィン - ボラン相互作用に基づく刺激応答性ジアリールポリル基の開発
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 大清水凌, 安藤直紀, 山口茂弘
2. 発表標題 オレフィン - ホウ素相互作用をもつジアリールポリル基の創製
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
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
---------	---------