

令和元年6月20日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05719

研究課題名(和文) 金属-炭素配位子間の空軌道拡張による有機典型金属触媒の精密自在制御法の確立

研究課題名(英文) Development of Organic Main-group Metal Catalysts by Expansion of Vacant Orbitals

研究代表者

西本 能弘 (Nishimoto, Yoshihiro)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：30550115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：オキサゾリン部位からの分子内配位安定化とルイス酸制御が可能であるPheox-およびPhebox-Al錯体の合成と触媒への応用を行った。合成したアルミニウム錯体はルイス酸性を炭素配位子によって調整することが可能であった。また、カウンターアニオンの交換によりさらに高いルイス酸性の発現にも成功した。合成したアルミニウム錯体を触媒反応へと適用したところ、アルデヒドのヒドロボウ素化反応において高い活性を示し、典型的な塩化アルミニウムなどよりも高活性な触媒として機能したことは特筆すべき点であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属触媒は現代の化学において、重要な役割を担っている。遷移金属触媒は多機能および高活性金属錯体が多く開発されており、医薬品、機能性高分子、有機電子材料などの精密化成品の合成に欠かせない存在である。しかし、遷移金属の多くは希少で、資源の枯渇が危惧されている。一方で、典型金属は豊富で安価であるために、遷移金属触媒の代わりに典型金属触媒を利用できれば、元素戦略の観点からもその意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, Pheox- and Phebox-Al complexes stabilized by intramolecular coordination were synthesized and their Lewis acidic properties were controlled by hydrocarbyl ligands. The exchange of counter anions also succeeded in the expression of higher Lewis acidity. It is noteworthy that when the synthesized aluminum complex was applied to catalysis, it showed high activity in the hydroboration reaction of aldehydes and functioned as a more efficient catalyst than typical aluminum chloride and the like.

研究分野：有機化学

キーワード：触媒開発 有機合成反応

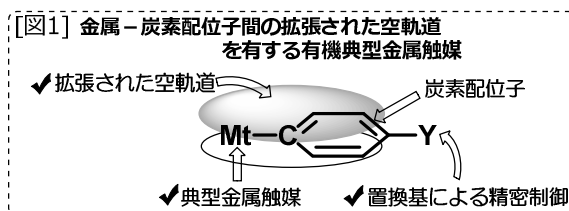
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属触媒は現代の化学において、重要な役割を担っている。遷移金属触媒は多機能および高活性金属錯体が多く開発されており、医薬品、機能性高分子、有機電子材料などの精密化成品の合成に欠かせない存在である。しかし、遷移金属の多くは希少で、資源の枯渇が危惧されている。一方で、典型金属は豊富で安価であるために、遷移金属触媒の代わりに典型金属触媒を利用できれば、元素戦略の観点からもその意義は大きい。

2. 研究の目的

このような背景の中、共役系炭素配位子と典型金属の空軌道同士の相互作用を有する有機典型金属触媒の開発を目指す(図1)。この拡張した空軌道によって、既存の典型金属には実現困難な新奇触媒能を発現させ、かつ触媒能の精密自在制御法を確立する。

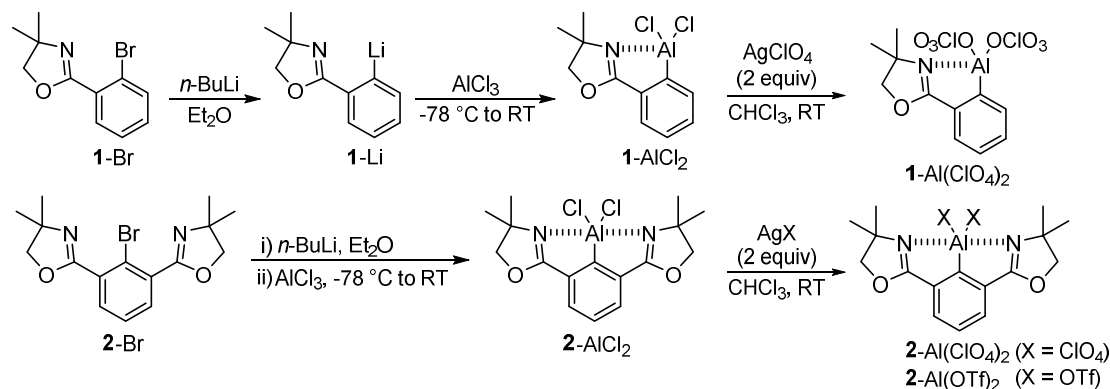


3. 研究の方法

金属と炭素配位子の間に拡張された空軌道を利用して、新奇触媒能を付与した有機典型金属触媒の開発を行う。第一段階で、ベンゼン環を母骨格として、オルト位にオキサゾリン部位を有する炭素配位子典型金属錯体の合成し、物性評価を行う。第二段階では、金属と配位子の空軌道相互作用を利用して置換基効果によりルイス酸性の精密自在制御法を確立し、それらを利用した新規反応の開発を行う。第三段階で、不斉補助基を導入し、新規不斉反応を目指す。

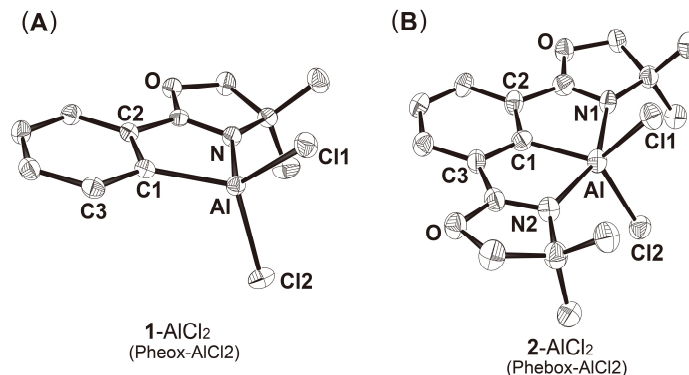
4. 研究成果

オキサゾリニル基を有するアリールブロミド 1-Br および 2-Br を $n\text{BuLi}$ でリチオ化した後に、塩化アルミニウムとの金属交換により Pheox-AlCl_2 錯体 (1-AlCl_2) および Phebox-AlCl_2 錯体 (2-AlCl_2) を合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthetic routes of 1-AlCl_2 and 2-AlCl_2

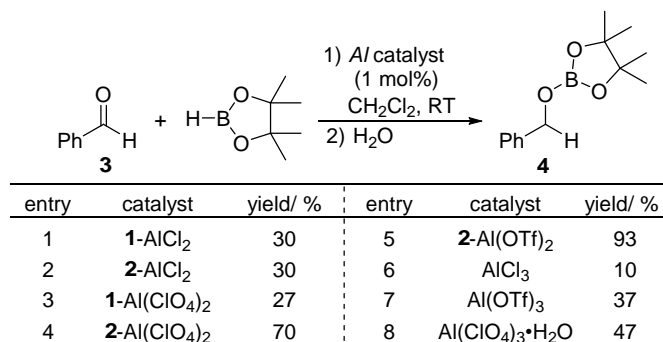
想定通りアルミニウムはオキサゾリニル基の窒素原子からの配位を受けていることがX線結晶構造解析により判明した(右図)。また、ルイス酸性の向上を目的に、 AgOTf や AgClO_4 など銀塩を用いたアニオン交換により $\text{Pheox-Al(ClO}_4)_2$, $\text{Phebox-Al(ClO}_4)_2$, および Phebox-Al(OTf)_2 の合成も行った ($1\text{-Al(ClO}_4)_2$, $2\text{-Al(ClO}_4)_2$, 2-Al(OTf)_2)。



合成した有機アルミニウム錯体の触媒活性をアルデヒドのヒドロホウ素化において評価した (Table 1)。 1-AlCl_2 、 2-AlCl_2 および $1\text{-Al(ClO}_4)_2$ の触媒活性は低かったが (entries 1-3)、 $2\text{-Al(ClO}_4)_2$ と 2-Al(OTf)_2 は高い活性を示した (entries 4 and 5)。特に、 2-Al(OTf)_2 の触媒活性は無機アルミニウム触媒 AlCl_3 , Al(OTf)_3 , および $\text{Al(ClO}_4)_3$ を超える非常に高いものであった (entries 5-8)。一般的にルイス酸触媒反応において、強いルイス酸は反応基質を強く活性化する半面、生成物の解離が遅いため触媒活性は低くなる。 2-Al(OTf)_2 は AlCl_3 と同程度の高いルイス酸性を有して

いるにもかかわらず、高い触媒活性を示したのはオキサゾリン部位からの分子内配位により生成物に解離が促進されたからだと考えられる。

Table 1. Evaluation of catalytic activity of aluminum complexes **1**-AlX₂ and **2**-AlX₂ in hydroboration of benzaldehyde



5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

1. Synthesis and Characterization of Pheox- and Phebox-Aluminum Complexes: Application as Tunable Lewis Acid Catalysts in Organic Reactions; DOI: 10.1002/chem.201901791; [Yoshihiro Nishimoto](#), Shuichi Nakao, Shota Machinaka, Fumiko Hidaka, Makoto Yasuda; *Chem. Eur. J.* 採録決定済み 査読有
2. *Anti*-Carboalumination of Alkynes Using Aluminum Trihalide and Silyl Ketene Imines: Stereo- and Regioselective Synthesis of Alkenylaluminum Compounds Bearing a Cyano Group; DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01371; [Yoshihiro Nishimoto](#), Rina Hirase, Makoto Yasuda; *Org. Lett.* **2018**, 20, 3651–3655. 査読有
3. Selective Oxymetalation of Terminal Alkynes via 6-Endo Cyclization: Mechanistic Investigation and Application to the Efficient Synthesis of 4-Substituted Isocoumarins; DOI: 10.1039/C8SC01537F; Yuji Kita, Tetsuji Yata, [Yoshihiro Nishimoto](#), Kouji Chiba, Makoto Yasuda; *Chem. Sci.* **2018**, 9, 6041-6052. 査読有
4. Regio- and Stereoselective Allylindation of Alkynes Using InBr₃ and Allylic Silanes: Synthesis, Characterization, and Application of 1,4-Dienylindiums toward Skipped Dienes; DOI: 10.3390/molecules23081884; [Yoshihiro Nishimoto](#), Junyi Yi, Tatsuaki Takata, Akio Baba, Makoto Yasuda; *Molecules* **2018**, 23, 1884. 査読有
5. Regio- and Stereoselective *Anti*-Carbozincation of Alkynyl Ethers Using ZnBr₂ toward (*Z*)- β -Zincated Enol Ether Synthesis; DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01847; [Yoshihiro Nishimoto](#), Kyounghmin Kang, Makoto Yasuda; *Org. Lett.* **2017**, 19, 3927–3930. 査読有
6. First *anti*-Selective Direct Michael Addition of α -Alkoxy Ketones to Enones by Cooperative Catalysis of Samarium(III) Trifluoromethanesulfonate and Tributyltin Methoxide; DOI: 10.1002/ejoc.201700501; Naoto Esumi, [Yoshihiro Nishimoto](#), and Makoto Yasuda; *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2831–2835. 査読有
7. Effect of Functional Groups in Organic Chlorides on Radical Reduction with Hydrostannane under Microwave Irradiation; DOI: 10.1246/cl.170413; [Yoshihiro Nishimoto](#), Satoshi Yazawa, Kensuke Kiyokawa, Takahito Kajiki, Yasunori Tsukahara, Tomohisa Yamauchi, Yuji Wada, Akio Baba, Makoto Yasuda; *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1116-1118. 査読有
8. Generation of α -Iminyl Radicals from α -Bromo Cyclic N-Sulfonylimines and Application to Coupling with Various Radical Acceptors Using a Photoredox Catalyst; DOI: 10.1002/chem.201704060; Naoto Esumi, Kensuke Suzuki, [Yoshihiro Nishimoto](#), Makoto Yasuda; *Chem. Eur. J.* **2017**, 24, 312–316. 査読有
9. Coupling Reaction of Enol Derivatives with Silyl Ketene Acetals Catalyzed by Gallium Trihalides; DOI:10.1002/chem.201602150; [Yoshihiro Nishimoto](#), Yuji Kita, Hiroki Ueda, Hiroto Imaoka, Kouji Chiba, Makoto Yasuda, Akio Baba; *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11837–11845. 査読有
10. Synthesis of Thioethers by InI₃-Catalyzed Substitution of Siloxy Group Using Thiosilanes; DOI: 10.3390/molecules21101330; [Yoshihiro Nishimoto](#), Aya Okita, Akio Baba, Makoto Yasuda; *Molecules* **2016**, 21, 1330-1336. 査読有
11. Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds from Silyl Enol Ethers and Bromocarbonyls, Catalyzed by an Organic Dye under Visible-Light Irradiation with Perfect Selectivity for the Halide Moiety over the Carbonyl Group; DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02869; Naoto Esumi, Kensuke Suzuki,

〔学会発表〕(計16件)

1. 喜多悠二, 矢田哲治, 西本能弘, 安田 誠; オキシインジウム化を鍵とした β -ピロン骨格を有する有機インジウム化合物の合成とその応用; 第 65 回有機金属化学討論会; 同志社大学今出川校; 2018 年 9 月 20 日
2. 鈴木健介, 西本能弘, 安田 誠; β -アミノアリルスズを用いたラジカルアリル化による E 体選択的エナミド合成; 第 65 回有機金属化学討論会; 同志社大学今出川校; 2018 年 9 月 20 日
3. 西本能弘, 典型金属塩を直接利用したカルボメタル化による官能性有機金属化合物の合成、ヘテロ原子部会平成 30 年度第 3 回懇話会、大阪科学技術センター 大阪市、2019 年 1 月 28 日
4. 西本能弘, Cross-Coupling Reaction of Enol Derivatives with Silyl Ketene Acetals or Silyl Ketene Imines; The 13th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-13), バンコク (タイ), 2018 年 11 月 4 日
5. 西本能弘, 高周期典型金属ルイス酸の特性を活かした分子変換反応の開発、第 7 回化学フロンティア研究会、北海道大学 札幌市、2018 年 9 月 1 日
6. 西本能弘, Coupling Reaction of Enol Derivatives with Organosilicon Compounds Catalyzed by Group 13 Metal, The 1st International Symposium on Middle Molecular Strategy for Young Scientists (ISMMSys-1), シーパル須磨 須磨市、2018 年 8 月 18 日
7. 西本能弘, 中尾秀一, 町中翔太, 安田誠; 新規有機アルミニウム錯体の合成とエノールエーテルとシリルエノラートのカップリング反応への応用; 第 64 回有機金属化学討論会; 東北大学; 2017 年 9 月 9 日
8. 喜多悠二, 西本能弘, 千葉貢治, 安田 誠; インジウム塩を用いたアルキンの位置選択的分子内オキシメタル化を鍵としたイソクマリン類の合成; 第 65 回有機金属化学討論会; 東北大学; 2017 年 9 月 8 日
9. 西本能弘, Cross-Coupling Reaction of Enol Derivatives with Silyl Ketene Acetals or Silyl Ketene Imines; International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2017, ホーチミン (ベトナム), 2017 年 6 月 8 日
10. 江住直人, 鈴木健介, 西本能弘, 安田誠, 有機色素光触媒を用いたシリルエノールエーテルと β -プロモカルボニル化合物の選択的ハライド置換反応による 1,4-ジカルボニル化合物の合成; 日本化学会第 97 春季年会; 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 17 日
11. 西本能弘, 平瀬璃奈, 安田誠, アルミニウム塩を直接用いたアルキンへのアンチ付加型カルボアルミニウム化; 日本化学会第 97 春季年会; 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 16 日
12. 西本能弘, 中尾秀一, 安田誠, トリアリールビスマスを用いた 1,2-ジアミンの酸化的開裂反応; 日本化学会第 97 春季年会; 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 17 日
13. 西本能弘, カン ギョンミン, 安田誠, イノールエーテルへの位置および立体選択的なカルボジネーションを利用した β -アリーロキシアルケニル亜鉛種の合成; 日本化学会第 97 春季年会; 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 17 日
14. 喜多悠二, 西本能弘, 安田誠, Synthesis of Isocoumarin by Intramolecular Oxyindation of Alkynes with Indium Triiodide; 日本化学会第 97 春季年会; 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 18 日
15. 江住直人, 西本能弘, 安田誠, サマリウムトリフラート・スズアルコキシド協働触媒による β -アルコキシケトンの不飽和ケトン類への高ジアステレオ選択的 direct Michael 付加; 日本化学会第 97 春季年会; 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 18 日
16. 西本能弘; 典型金属塩と官能性求核種を用いた炭素-炭素不飽和結合へのカルボメタル化; 第 2 回 新学術領域研究「中分子戦略」若手シンポジウム; ニュー砂丘荘 (鳥取県); 2016 年 8 月 19 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~yasuda-lab/>