

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350074

研究課題名（和文）

かご型金属種の積極的性状制御法の確立

研究課題名（英文）

Control of Properties of Cage-Shaped Metal Complexes

研究代表者

安田 誠（YASUDA MAKOTO）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40273601

研究成果の概要（和文）：新しいルイス酸創成をめざし、有機骨格包含かご型金属種の開発を行なった。その結果、ケイ素を基幹部分に有するかご型錯体や、多様な置換基（電子吸引、供与基）の導入に成功した。それらの錯体の配位子解離速度を精密に測定し、立体因子と極性因子の二つのチューニングファクターが性状制御に関わることを明らかにした。また、理論計算において、LUMO 順位が緻密に変化することも確認でき、ルイス酸触媒反応への応用にも成功した。

研究成果の概要（英文）：New type of cage-shaped metal complexes were prepared and applied to Lewis acid chemistry. Our original type of the complex has B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CH. We modified it to silicon-including type. The complexes with various substituents (electron-withdrawing or donating groups) has been also synthesized. A careful investigation of ligand-dissociation rate on the complexes clarified the tuning factor that is classified into steric and electronic factors. DFT calculation revealed the LUMO energies that contribute to Lewis acid-catalyzed reactions. In fact, some organic transformations using the complexes as a Lewis acid have been employed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2010 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化

キーワード：立体規制、ルイス酸、ホウ素、ケイ素、触媒、選択的反応、ガリウム、錯体

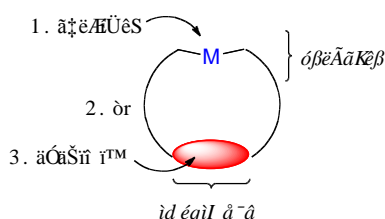
## 1. 研究開始当初の背景

かつての金属種の工業的利用は産出金属をそのまま用いることが一般的であった。これは元素の性質をそのまま利用していることに相当する。たとえば石油の分解および改

質触媒が詳細な構造の確定が困難である状況であるにも関わらず、有効な触媒としてこれまで長年にわたり用いられてきた。その後、均一系触媒に代表される配位子制御型金属錯体の研究が進むにつれて、金属自身の性状

を配位子が調整する概念が確立され、化学の発展を大きく後押しし現在に至る。すなわち、みずからデザインした金属種を創出する時代が到来してきている。

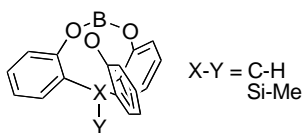
このような背景の中、本研究では、この次のステージを目指した金属種の新物性創出を行う。つまり、金属種を包み込む有機骨格を合成し、その形による幾何的制御、置換様式の工夫による置換基効果、非結合骨格部位と金属間のスループース相互作用を通じて、金属性状を自在に変化させることめざすべきであるとの認識を有するようになった。つつみこむ有機骨格はデザインの余地が高く、合成も容易である点が魅力である。



## 2. 研究の目的

上記の研究の背景の状況を考慮し、下記の様な研究目的を設定した。

下図は、本研究の基本骨格であるかご型ホウ素錯体の構造を示している。



### (1) 有機骨格包含型金属種の潜在性質の探索と組み合わせ効果の実証

本研究課題の焦点である有機骨格包含型金属種は、多様な性状制御部位を有する。これらの部位の変化に伴う金属種の性状の変化を明確にし、応用的研究の基盤を構築する。さらに明確になった金属種の複合体の生み出す性状を明らかにする。

### (2) 反応触媒としての利用

上記(1)の結果を利用し、希少金属触媒をありふれた金属に置き換える(すでに一例報告済み; インジウムをホウ素に置き換え成功)。多様な性状制御部位の組み合わせにより、各種反応ごとに適切な触媒を同一テンプレートから提供する。

### (3) 発光材料としての利用

上記(1)の金属種の光物性を明確にする。すでに申請者は、有機包含型金属種の一部が特

異な吸収・発光挙動を示すことを確認している(未発表、計画欄に示している)。(1)で見いだした多様な制御要素を利用し、長波長発光材料、紫外線感知色素等への利用を行う。

### (4) “錬金術”的手法開発(ありふれた元素で高い効果を狙う)

ありふれた金属で希少金属同様の性質(あるいはそれ以上)を生み出す反応系、材料物性系をシステムティックに創成・分類する。

## 3. 研究の方法

上記目的の実現のために、下記の段階を経る研究方法を設定した。

### (1) 基礎ステージ

有機骨格包含かご型金属種が新しい金属性状制御手法の提供につながると考え、その合成と性質に関する基礎的知見を得る。提案金属種は下図に示すように、三つのチューニングサイト(金属中心、腕、基幹部分)から成り立っており、その組み合わせにより多様な性質を有する金属種の創出が可能となる。ありふれた金属を用いても、腕と基幹部分の巧みなデザインにより、未知の金属性状を引き出すことが期待できる。

### (2) 複核ステージ

金属部位を連結させることで、さらに新しい物性が期待できる。基礎ステージで、単体のかご状金属種自体の構造と性状の関係が明らかになっているので、次のステージとして、かご状金属種を連結させることによる新性状の探索を行う。現在予備実験において、きわめて興味深い結果を得ている。つまり複核のリチウム錯体の合成に成功したが、それが特異な光物性を示した。本物質の非配位性溶液に紫外線照射を行うと赤色に変色する。ここに配位性溶媒を加えると無色にもどる。相当回数可逆的な相互変換を確認している。

### (3) 応用ステージ

基礎ステージで、有機骨格包含かご型金属種自体の構造と性状の関係を明らかにし、複核ステージで、かご状金属素子連結による新性状が明らかになる。応用ステージでは、ここまでの知見を基盤として、新金属素材の創出を行う。下図コンセプトに示す様に、構造制御型金属触媒と構造制御型電子材料をつくりだす。

## 4. 研究成果

新しいルイス酸創成をめざし、有機骨格包含かご型金属種の開発を目的として検討を行い、下に示す成果を得た。

(1) スルースペース相互作用の確立

かご型錯体の中心元素としてケイ素、ゲルマニウムを配した形の金属種を合成し、そのスルースペース効果を見積もった。その物性挙動をスペクトル的に解析し、配位子交換速度をモデルとして、ルイス酸性の緻密な制御に成功した。

(2) かご型錯体の不斉環境導入

ビアリール骨格を有する不斉環境を有するかご型ホウ素錯体の合成に成功した。この触媒が hetero Diels-Alder 反応において、80%ee を越える不斉収率を与えた。芳香族アルデヒドよりも、脂肪族アルデヒドにおいて高いエナンチオ選択性を達成した。また、CD スペクトルによりその挙動を明らかとした。その結果、コンホーメーションの変化を詳細に明らかにするに成功し、今後のルイス酸設計の指針を与える成果を得た。

(3) 重元素ルイス酸の構築

金属中心に重元素を用いるルイス酸は、これまであまり研究されておらず、またその立体的要因と物性挙動の関係が明らかになっていない。本研究のかご型錯体のテンプレートに、重金属を導入する検討をおこなったところ、スズやビスマスを導入したものが生成した。スペクトル的な証拠を得ており、結晶解析をトライしている段階まで進展することができた。触媒反応への応用も成功し、Hetero Diels-Alder 反応で 60%程度の収率で生成物を与えた。

(4) 芳香族選択的反応

かご型金属錯体の金属反応場周辺に、芳香環で囲った  $\pi$  ポケットを配する錯体を合成した。これが、芳香族アルデヒドよりも脂肪族アルデヒドに対して圧倒的な選択性をしめす触媒として作用することを明らかとした。きわめて特殊な反応場を提供する結果を得ることができ、新しい分野の確立につながる可能性を示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 中島秀人、安田 誠、馬場章夫、Lithium Phenolates with A Hexagonal-prismatic Li6O6 Core Isolated via A Cage-shaped Tripodal Ligands System: Crystal Structures and Their Behavior in Solution、*Dalton*

*Trans.*, 41, 6602-6606 (2012)、査読有り、DOI: 10.1039/C2DT30266G

- ② 中島秀人、安田 誠、竹田陵祐、馬場章夫、Recognition of Aromatic Compounds by  $\pi$  Pocket within a Cage-Shaped Borate Catalyst、*Angew. Chem.*, 51, 3867-3870 (2012)、査読有り、DOI: 10.1002/anie.201200346

- ③ 安田 誠、中島秀人、竹田陵祐、吉岡佐知子、山崎智、千葉貢治、馬場章夫、Cage-Shaped Borate Esters with Tris(2-oxyphenyl)methane or -silane System Frameworks Bearing Multiple Tuning Factors: Geometric and Substituent Effects on their Lewis Acid Properties、*Chem. Eur. J.*, 17, 3856-3867 (2011)、査読有り、DOI: 10.1002/chem.201002789

- ④ 中島秀人、安田 誠、馬場章夫、Synthesis and Theoretical Studies of Gallium Complexes Back-Shielded by a Cage-Shaped Framework of Tris(*m*-oxybenzyl)arene、*Chem. Commun.*, 46, 4794-4796 (2010)、査読有り、DOI: 10.1039/C0CC00253D

[学会発表] (計 4 件)

- ① 安田 誠、Cage-Shaped Borate Esters with Multiple Tuning Factors: Geometric and Substituent Effects on their Lewis Acid Properties、The 6th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-6) & The 2nd New Phase International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (NICCEOCA-2)、2011.12.13、Hong Kong

- ② 安田 誠、馬場章夫 Alkylindium Species for Coupling Reaction with Organic Halides in a Radical Manner、5th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-5)、2011.9.26、Wakayama

- ③ 中島秀人、安田 誠、馬場章夫、カゴ型三座配位子により安定化された六角柱 Li6O6 コア構造を有するリチウムフェノ

レートの合成と物性、第22回基礎有機化学討論会、2011.9.21、つくば国際会議場

- ④ 中島秀人、安田 誠、馬場章夫  
Evaluation of back-shielded gallium complexes by theoretical calculation and their application for a catalytic reaction、Second International Pacificchem2010、2010.12.17、Hawaii, USA

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~baba/ken/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安田 誠 (YASUDA MAKOTO)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40273601

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

研究者番号：