

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350068

研究課題名(和文) 光吸収型有機骨格を有する堅固な金属錯体デザインと触媒反応開発

研究課題名(英文) Design of metal complexes with organic ligand bearing photo-sensitive moieties and its application to catalytic transformations

研究代表者

安田 誠 (Yasuda, Makoto)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40273601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：豊富に存在する元素であるホウ素は、そのままでは触媒としての能力が低い。そこで、特殊な光吸収型有機骨格を有する配位子で包含したホウ素金属錯体をデザインすることで、従来にはない触媒活性を示すホウ素化合物を合成することができた。芳香族を選択的に認識する触媒として作用することと、光を照射することで活性を変化させることが可能となった。X線結晶構造解析により、錯体の構造を詳細に解明することができ、有機配位子を包含型としていないものに比べて、ルイス酸性が向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)：The boron compounds are abundant but less effective for catalyst. We have synthesized a new boron compounds with cage-shaped organic framework with photo-sensitive moieties. The newly synthesized cage-shaped boron compounds acted as a catalyst for some organic reactions. The selective reaction of aromatic compounds over aliphatic compounds was accomplished due to the pi-pocket moiety around the boron center in the complex. Introduction of benzofuran moiety into cage-shaped borate led to the photo-sensitive catalyst. In fact, irradiation of UV light to the reaction of silyl enolate with aldehyde in the presence of the benzofuran-based catalyst made the increased catalytic activity. Irradiation of black-light also increased the yield of the product. The synthesized complexes were fully analyzed by X-ray crystallography and theoretical calculation.

研究分野：有機化学

キーワード：錯体 光反応 反応場 ルイス酸 共役

### 1. 研究開始当初の背景

現代の大量消費社会において、炭素資源および金属資源の枯渇は大きな問題である。これに対し、自然エネルギー利用と豊富金属種利用はこの問題を直接的に解決する唯一の方法である。「光エネルギーを吸収し、分子を活性化し、新しい反応場を生み出し、高効率反応が生起する」という過程を設計することで、上記の本質的な問題解決となりうる。戦略として、光吸収部位を有する有機骨格で金属を包み込む形の新しい金属錯体を合成し、金属周辺へ特異的に光エネルギーの効果を誘発する新しい反応場を構築しようとする事は、たいへん意義深い。堅固な分子形状を有する錯体を設計し、適切な位置に光吸収型有機骨格と反応活性点となる金属部位を配することで、低分子の酸化・還元や、高効率な炭素-炭素結合形成反応を光エネルギーで促進・制御することは大きな挑戦である。

### 2. 研究の目的

(1) 金属は触媒の中心的役割を果たしている。しかし、一般的には貴金属が触媒として多く使われ、豊富に存在するベースメタルと呼ばれる金属種は、その性状のために触媒として作用しないことが多い。そこで本研究では、ホウ素を有機骨格によって修飾し、触媒活性を付与することを目的として研究を行った。

(2) 有機骨格を付与したホウ素錯体は、その性状を配位子で微調整することができる。たとえば、置換基の影響や構造の変化を中心金属であるホウ素に反映させる手段が容易に可能であると予想される。そのような検討を通して、新しい触媒反応を見出すことを目的とする。

(3) 有機骨格を付与したホウ素錯体は、その有機骨格に芳香族部分を有する。そこで、その部位を複素環とすることで、光吸収の影響をホウ素の反応性におよぼすような錯体を合成することを目的とする。まずは、ベンゾフランを用いた検討を通し、このコンセプトの実現性を評価することを目的とし、新反応への手がかりをつかむことを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 非平面ビアリール骨格のヘテロ原子介在による共役拡張の原理探究

*peri* 位に OH を有するビアリールが、予想外の長波長吸収・発光を示すことを応募者は見いだしており、この原理の詳細を追求するために、高いレベルでの基底/励起状態の計算を行い、ベンゼン環上の電荷分布変化を見積もり、非平面共役分子の発光原理解明を行った。このことは、ホウ素の金属錯体の配位子の設計への大きな指針となる。

(2) 介在ヘテロ原子の種類とその性状の解

析

ふたつの独立したアリアル部位間に介在するヘテロ原子は、分子内 CT および結合している水素との極性に影響を与える。このヘテロ原子の影響を発光現象をモデルとして解析を行なった。

(3) 多座配位子を指向した多置換非平面共役化合物の合成

我々は多座の OH を有するビアリール型化合物をすでに合成しており、きわめて大きな長波長発光と Stokes Shift を観測されたため、その X 線結晶構造解析を行った。そこで、OH と中心ベンゼンの相互作用を示唆しており、ヘテロ原子介在による共役拡張の概念が観測されていた。したがって、非平面の多座の共役分子としての利用を期待し、多くの配位子合成を行った。

(4) かご型金属錯体の修飾

有機骨格規制金属種の基幹部分、腕部分、金属部分に対し変化を加え、それらの示す新物性を探った。以下の点を考慮した合成を行ない、それぞれの物性を詳細に検討した。

基幹部分への他の元素導入

金属部分への他の元素導入

腕部分への立体的・電子的制御置換基導入

(5) 光エネルギー変換金属触媒の創成と反応への利用

照射による触媒活性の作用を検討した。触媒の配位子に光吸収部位を有する錯体を用いて、様々な反応での作用を検討した。

### 4. 研究成果

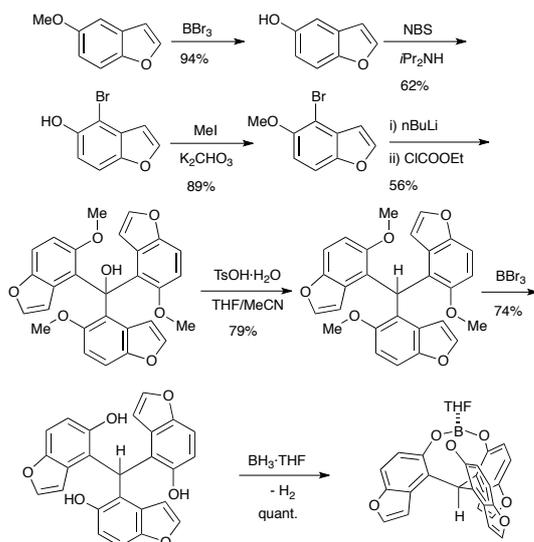
(1) 非平面ビアリール骨格のヘテロ原子介在による共役拡張の原理探求のため、*peri* 位に OH 基を有するビアリールが、予想外の長波長吸収・発光を示すことの原因を基底/励起状態の計算を行い、ベンゼン環上の電荷分布変化を見積もった。その結果、電子移動に伴う静電相互作用が分子内の構造変化を促し、予期しない長波長発光を示すことを見出した。

(2) 介在ヘテロ原子の種類とその性状の解析から、ふたつの独立したアリアル部位間に介在するヘテロ原子として、窒素を用いた。窒素上の置換基により、発光波長の変化が見られた。これは、電子移動の効率と一致する結果であった。

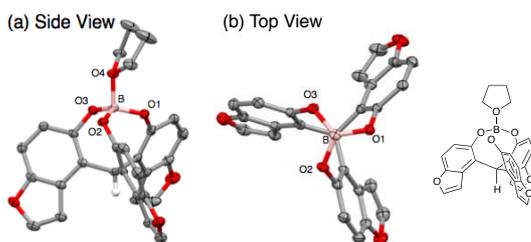
(3) 多座配位子を指向した多置換非平面共役化合物の合成から、多座の OH を有するビアリール型化合物を合成した。単座に比べて大きな長波長シフトが見られた。

(4) カゴ型ホウ素錯体は、ベンゼン環を基幹としてこれまで合成されてきたが、ベンゾフ

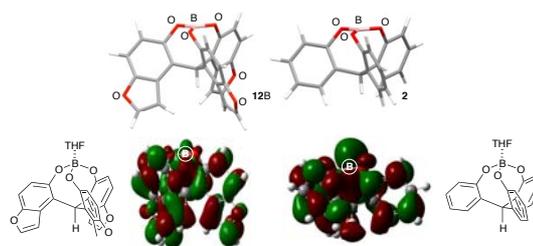
ランを導入した錯体の合成を検討した。市販のメトキシベンゾフランを原料として、脱保護ののち、OH基のオルト位を選択的に臭素化した。OH基をメトキシ保護したのちに、ブチルリチウムによるハロゲン-リチウム交換でリチオ化し、クロロギ酸エチルと縮合させ、トリアリールカルビノールを得た。アルコール部位の還元とOMe基の脱保護により、前駆体のトリヒドロキシ体を得た。これをBH<sub>3</sub>·THFと反応させると、目的のベンゾフラン導入型ホウ素錯体が得られた。



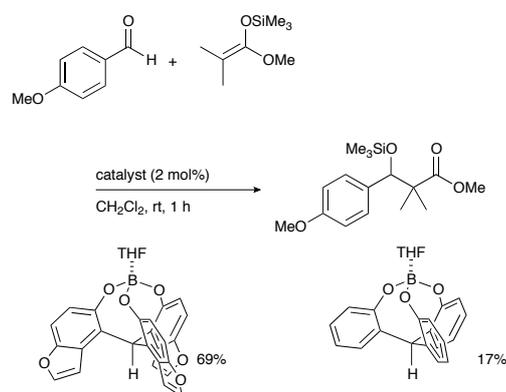
(5) ベンゾフラン導入型錯体のX線結晶構造解析に成功した。これは、通常のベンゼン導入型にくらべて、配位子THFの酸素との距離がやや短く、すなわち、ルイス酸性が向上していることが判明した。



(6) ベンゾフラン導入型錯体を理論計算により検討した。その結果、通常のベンゼン基幹のものに比べて、ベンゾフラン導入型はLUMOのレベルが低く、またピリジンとの安定化エネルギーは小さくなった。これは、触媒の観点から考えると、基質との相互作用は大きく、反応速度の向上に寄与し、かつ生成物の解離は推し進めるといふ、たいへん理想的な触媒となり得ることがわかった。ベンゼン基幹のものに、単純に電子求引性置換基をつけた場合とは全く異なる物性がみられ、複素環特有の現象を見出すことができたといえる。



(7) ベンゾフラン導入型錯体は、ベンゼン基幹のものに比べて、きわめて活性が高いことが、向山反応をモデルとした実験により明らかとなった。ベンゾフラン型は69%で生成物を与えたのに対し、ベンゼン型は17%であった。これは、上記の理論計算の結果を支持している。



(8) ベンゾフラン導入型錯体は光吸収能力が高いことがUVスペクトルから判明した。そこで、光のOn/Off系を検討したところ、いくつかの反応において、紫外線照射時に反応速度が上がるということがわかった。これは、光応答型のルイス酸として、今後大きな期待を寄せることができる結果である。

(9) 計算化学により、ベンゾフラン導入型錯体の物性を考察したところ、大きな双極子モーメントを有することがわかった。このことから、分子間での相互作用が存在することが示唆された。実際、UVスペクトルの様々な濃度での測定において吸収に顕著な変化が見られた。

## 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14件)

- ① 小西彬仁、安永亮佑、千葉貢治、安田 誠、*Synthesis, Characterization, and Properties of a Benzofuran-based Cage-shaped Borate: Photo Activation of Lewis Acid Catalysts*, *Chem. Commun.*, 52, 3348-3351 (2016)、査読有り。DOI: 10.1039/C6CC00291A
- ② 西本能弘、西村貴至、安田 誠、*Indium*

Tribromide Catalyzed Coupling  
Reaction of Enol Ethers with Silyl  
Ketene Imines toward the Synthesis of  
b, g-Unsaturated Nitriles, *Chem. Eur.  
J.*, 21, 18301-18308 (2015)、査読有り。  
DOI: 10.1002/chem.201503414

- ③ 安田 誠、長野佳尚、柚木浩志、鶴羽健  
介、馬場章夫、Chiral Transfer in the  
Reaction of Aminoallylic Stannanes  
with Carbonyls in Two Different Modes  
using Tin(II) and Indium(III) Halides  
for the Synthesis of Each Enantiomer、  
*Organometallics*, 33, 3924-3927 (2014)、  
査読有り。  
DOI: 10.1021/om500768e

- ④ 安田 誠、馬場章夫、緻密なルイス酸性  
制御を可能とするかご型金属錯体の創  
成と触媒反応への展開、*有機合成化学協  
会誌*, 71, 1294-1306 (2013)、査読有り。

[学会発表] (計 30 件)

- ① 安田 誠、金属と炭素の協同作用：芳香  
族化合物を選択的に見分ける金属触媒  
の設計、平成 27 年度有機合成化学北陸  
セミナー、2015.10.2、富山
- ② 安田 誠、Lewis Acids Bearing  
Cage-Shaped Organic Ligands for  
Catalysts of Selective Reactions、  
Golden Jubilee Chemistry Conference、  
2015.8.8、Singapore
- ③ 安田 誠、Lewis Acids Bearing 有機骨  
格による金属錯体設計と触媒利用、第 50  
回有機反応若手の会、2015.7.31、広島  
エアポートホテル/フォレストヒルズ  
ガーデン
- ④ 安田 誠、Cage-Shaped Borates as a  
Catalysis for Selective Recognition  
of Aromatic Compounds、The Ninth  
International Symposium on Integrated  
Synthesis (ISIS-9)、2014.11.15、淡路  
夢舞台 (兵庫)
- ⑤ 安田 誠、中岡弘一、中島秀人、馬場章  
夫、1st International Conference on  
“Recent Trends in Organometallic  
Compounds and their Industrial  
Applications” (OMCA-2013)、2013.2.5、  
Odisha, India

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

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

## 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・教授

研究者番号： 40273601