

脱貴金属と省資源を指向する、ベースメタルと有機骨格の協同作用触媒の新概念

所属： 大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

助成対象者：安田 誠

概要

反応触媒はその効率を決める主役であり、金属触媒の新しい性状制御は重要である。本研究ではまず、特殊な有機骨格を付した金属を創成した。金属と遠隔位にある元素および置換基が $p-\sigma^*$ の相互作用を介して緻密なルイス酸性の制御に寄与した。また、資源豊富な亜鉛塩をそのまま用いた官能化有機化合物の一段合成に成功した。亜鉛の特殊なルイス酸性が選択性発現の鍵である。可視光照射による省資源分子変換反応を見出し、はじめての α -イミニルラジカルによるイミノ基導入を達成した。さらに、特殊なルイス酸性を有するインジウムを用いることで、長年の課題であったジベンゾ[a,f]ペンタレンの合成が可能となり、反芳香族性とビラジカル性を併せ持つ分子であることを明らかにした。

abstract

Tuning of a metal catalyst contributes to efficiency of organic transformations. The metal complexes with chelated organic framework were synthesized and they gave unique characters led by $p-\sigma^*$ interaction. Zinc salt gave the functionalized compounds in one-step by its moderate Lewis acidity. Irradiation of visible light generated α -iminy radicals from imines with electron-withdrawing groups. Indium catalyst gave a suitable precursor for dibenzo[a,f]pentalene, which showed both antiaromaticity and biradical characters.

研究内容

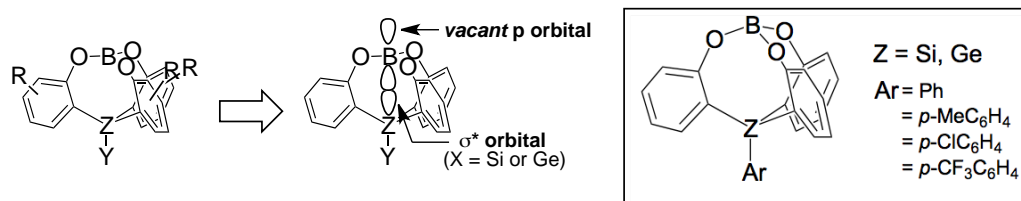
背景

エネルギーの効率的利用は化学反応の最重要課題であり、反応触媒はその効率を決める主役である。工業的触媒反応は金属触媒が主であり、金属の種類が触媒の性質を決める。最近、配位子の工夫により触媒の性状調整をする例が多数報告されているが、従来の触媒設計の延長に位置づけられるものばかりである。本研究では、特殊な有機骨格で金属を包含する新しい分子設計による金属触媒を創成することを基軸とした研究を行うこととした。また、この研究に関連して、種々の触媒反応や新物性を有する省資源型の分子の設計を精力的に行なった。また、可視光で進行する分子設計にも展開し、省資源志向の研究を目指した。

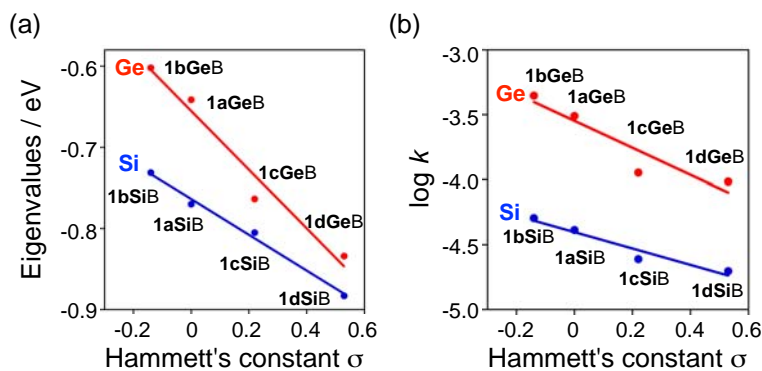
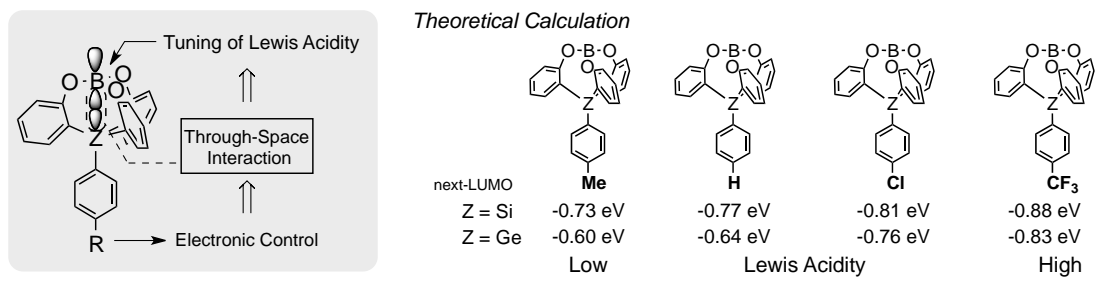
結果と考察

1. カゴ型ホウ素錯体のスルースペース効果を利用したルイス酸性の精密制御

有機合成反応においては、触媒や活性化剤となるルイス酸の性能を精密に制御することが強く求められている。我々は、ホウ素化合物に対してカゴ型の構造規制を施し、加えて置換基 R や連結元素 Z を導入することで触媒再生能力およびルイス酸性の向上や制御が可能であることを報告している（下図）。剛直なカゴ構造はホウ素原子まわりの構造を強く制限するとともに、連結元素とホウ素原子間を直線上に配置する。この特異な空間的配置は、連結元素の σ^*_{z-y} 軌道とホウ素原子の空の p_π 軌道間の渡環相互作用を生み出す。本研究ではこの空間を介した軌道間相互作用が、カゴ型ホウ素錯体のルイス酸性および反応性にどのように変化を及ぼすか調査を行った。



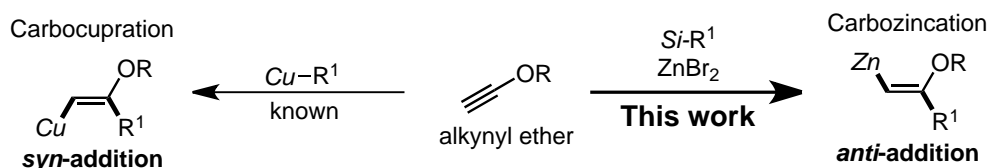
連結元素 Z として高周期 14 族元素である Si、Ge を選択し、上の 8 種の錯体を設計・合成した。ケイ素 or ゲルマニウム上の Ar 基が空間を介してホウ素原子に与える影響について検討を行った。まず、量子化学計算からそのルイス酸性の指標である分子軌道の準位を見積った。ルイス酸性の指標となる分子軌道のエネルギー準位は Z = Si, Ge とともに芳香環上に電子求引性置換基を有する錯体ほど低くなった。またそのルイス酸性は Ge の方が Si よりも置換基 R の影響を大きく受ける (図 a) ことがわかった。



これらの理論計算の結果はピリジンを用いた配位子解離速度 (図 b) や NMR によるルイス酸性評価の実験的な結果と良い一致を示した。より高周期のゲルマニウムの方がケイ素よりも低い σ^*_{Z-Ar} 軌道を有することで、効果的にホウ素と相互作用した結果と考えられる。本研究を通じ、空間的に離れた位置の導入された置換基によっても、ホウ素の性状および反応性が制御できることを明らかにし、カゴ型構造の有用性を示すことができた。

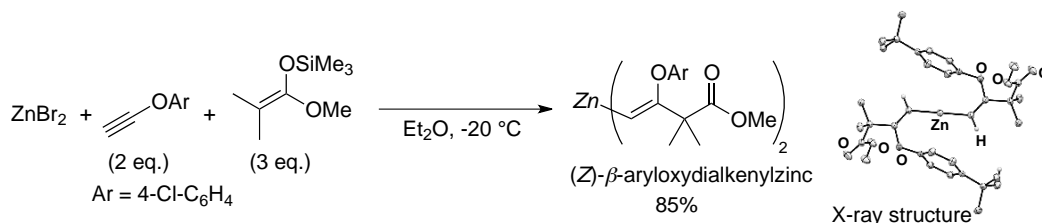
2. アルキニルエーテルの位置および立体選択的カルボジンケーション

有機金属化合物の合成法の中で、炭素-炭素不飽和結合へのカルボメタル化は新たな炭素-炭素結合を形成 (増炭) すると同時に有機金属化合物を合成できるすぐれた手法である。その中で、アルキニルエーテルへのカルボメタル化は有機合成において重要なビルディングブロックであるアルコキシアルケニル金属を与える合成手法として注目を集めている。しかし、シン付加選択的なカルボキュプレーションの報告例に限られておりアンチ付加で進行する例は全く報告されていなかった。本研究では亜鉛塩とシリルケテンアセタールを用いることによりアルキニルエーテルのアンチ付加選択的なカルボメタル化を初めて達成した。



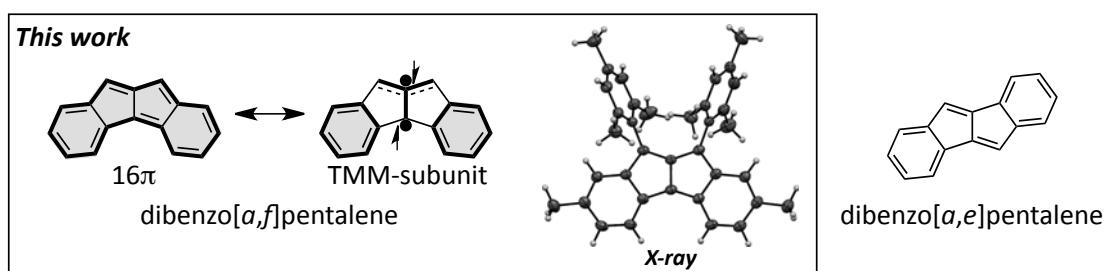
アルキニルエーテル、シリルケテンアセタールと $ZnBr_2$ を反応させたところ、位置およ

び立体選択的にジアルケニル亜鉛が高収率で得られた。X線結晶構造解析から Zn とシリルケテンアセタール由来の置換基がトランス関係にあることが判明し、カルボジンケーションがアンチ付加で進行することを確認した。この構造は、固体で単離された単核ジアルケニル亜鉛錯体としては初めての例である。

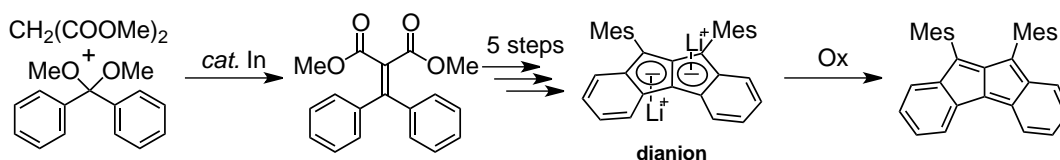


3. ジベンゾ [*a*, *f*] ペンタレンの合成

ジベンゾペンタレンはその反芳香族性に由来した高い電子授受能力が魅力の化合物である。[*a*, *e*]体は 100 年以上前に合成が達成され、多彩な合成法の確立に伴い、近年、機能性有機材料の基本骨格として注目されている。一方、我々が注目した [*a*, *f*]体は、60 年前にその合成が試みられたものの、未だ単離同定に至っていなかった。



不安定性の克服のために、適切な前駆体の設定とそれに至る合成ルートの確立が必須であった。インジウム塩による炭素-炭素結合形成反応を用いて出発化合物を合成すること、比較的安定なジアニオン種を経由すること、これらの方法を組み合わせることで、目的の [*a*, *f*]体の合成と単離に成功した。

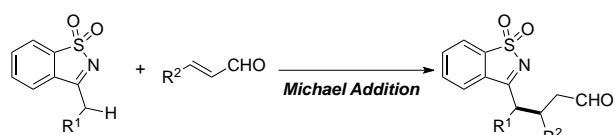


合成した [*a*, *f*]体は、[*a*, *e*]体とは異なり、5 員環上での電子の高度な非局在化が見積もられ、反芳香族性の誘起と開殻性の発現が示唆された。温度可変 ESR 測定から開殻性の発現が、NMR 測定から反芳香族性の誘起を実験的に確かめることができた。開殻性と反芳香族性は互いに強く相関する性質であるが、実験的に両者の共存を明確に捉えた系は極めてまれで、*as* 体の特異な電子的性質を強く反映したものと言える。

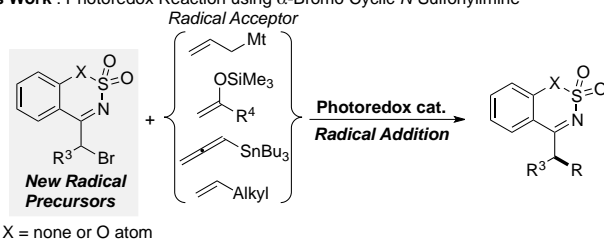
4. 可視光酸化還元触媒により発生可能な新規 α -イミニルラジカルの発生と反応利用

有機分子へのイミン部位の導入反応の開発は続く天然物や薬理活性分子中に広く見られるアミンの合成前駆体を与える事から重要な研究課題である。特に、環状 *N*-スルホニルイミンは有用なキラルアミノアルコールやピロリジン、ピペリジンへの誘導が容易なアミンとして知られている。しかしながら、開発されている有機分子への導入法は、電子不足オレフィン類へのマイケル付加反応に限られており、多様な分子への簡便な *N*-スルホニルイミン部位の導入法の開発が求められていた。本研究では環状 *N*-スルホニルイミンの α 位を臭素化した新規 α -イミニルラジカル前駆体となる α -ブロモスルホニルイミンおよび α -ブロモスルファミダートイミンを新規合成し、可視光酸化還元触媒系でのラジカルカップリング反応の開発を行った。

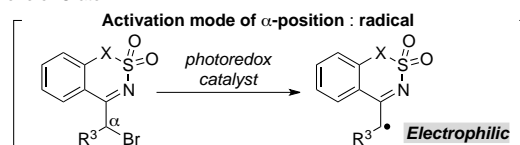
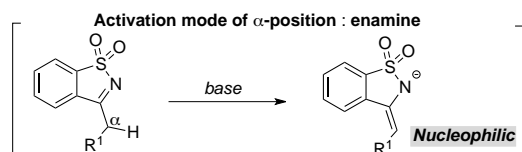
Previous report : Michael Addition using Cyclic *N*-Sulfonylimine



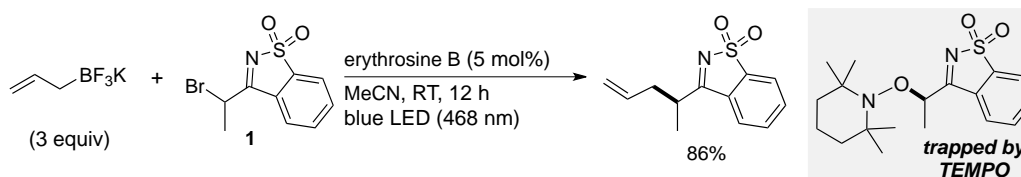
This Work : Photoredox Reaction using α -Bromo Cyclic *N*-Sulfonylimine



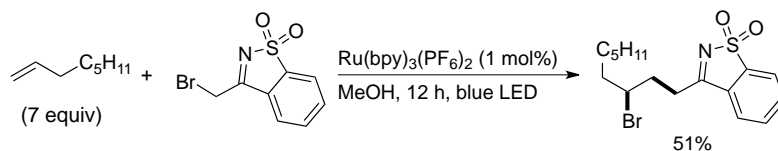
X = none or O atom



有機色素光触媒 eosin Y をもちいたアリルホウ素試薬との反応において可視光照射下、有機色素光触媒エリスロシン B を用いた場合、アリルトリフルオロボラート塩とブロモイミン 1 のラジカルカップリング反応が効率よく進行する事を見出した。また TEMPO によるラジカル補足実験により \checkmark α イミニルラジカルの発生も確認した(下図)。



本ラジカル前駆体は適切な可視光酸化還元触媒を選択することでアリルホウ素試薬に加えて、アリルシランやシリルエノールエーテル、アレニルスズなどの有機金属試薬とのラジカルカップリング反応だけでなく、単純なオレフィンとの原子移動型ラジカル付加反応が進行することも見出した(次式)。



今後

本研究では、省資源を指向した触媒反応を多面的に追求した。今後は本成果の融合研究への発展を目指し、実用的な触媒系の開発を行う。研究過程で見出した新物性有機物に関して、磁気的作用に基づくセンサー等への展開を目指す。さらに、可視光エネルギーの効率利用研究においてはすでに合成的応用を行いつつあり、有用な化合物群の合成の検討を続ける。

本助成に関わる成果

[論文発表]

- (1) Generation of α -Iminyl Radicals from α -Bromo Cyclic *N*-Sulfonylimines and Application to Coupling with Various Radical Acceptors Using a Photoredox Catalyst
Naoto Esumi, Kensuke Suzuki, Yoshihiro Nishimoto, and Makoto Yasuda
Chem. Eur. J., in press.
- (2) Synthesis and Characterization of Dibenzo[*a,f*]pentalene: Harmonization of the Antiaromatic and Singlet Biradical Character
Akihito Konishi, Yui Okada, Motohiro Nakano, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Takeji Takui, and Makoto Yasuda
J. Am. Chem. Soc., **2017**, *139*, 15284-15287.
- (3) Effect of Functional Groups in Organic Chlorides on Radical Reduction with Hydrostannane under Microwave Irradiation
Yoshihiro Nishimoto, Satoshi Yazawa, Kensuke Kiyokawa, Takahito Kajiki, Yasunori Tsukahara, Tomohisa Yamauchi, Yuji Wada, Akio Baba, and Makoto Yasuda
Chem. Lett., **2017**, *46*, 1116-1118.
- (4) Regio- and Stereoselective *Anti*-Carbozincation of Alkynyl Ethers Using ZnBr_2 toward (*Z*)- β -Zincated Enol Ether Synthesis
Yoshihiro Nishimoto, Kyoungmin Kang, and Makoto Yasuda
Org. Lett., **2017**, *19*, 3927-3930.
- (5) Tuning Lewis Acidity by a Transannular $p\pi\text{-}\sigma^*$ Interaction between Boron and Silicon/Germanium Atoms Supported by a Cage-Shaped Framework
Akihito Konishi, Koichi Nakaoka, Hideto Nakajima, Kouji Chiba, Akio Baba, and Makoto Yasuda
Chem. Eur. J., **2017**, *23*, 5219-5223.

[口頭発表]

日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 17 日)

Synthesis of β -Aryloxyalkenylzincs via Regio- and Stereoselective Carbozincation of Ynol Ethers

西本能弘・Kang Kyoungmin・安田 誠