

炭素が主役の金属触媒



研究ノート

安田 誠*

Inorganic Compounds Controlled by Organic Moiety

Key Words : catalyst, molecular recognition, Lewis acid, boron, selective reaction

1. はじめに

周期表には約百種の元素が並んでおり、それぞれが異なる性質を有する。その中で異彩を放っている元素は炭素Cということが出来る。多様な酸化数を行き来できる性状からエネルギー循環の根幹を担っている。また多様な幾何構造を供することができる性状から分子構造の骨格を担っている。この二つの特殊な性状は、炭素が周期表(図1)のセンターフォワードに位置していることから説明でき、他の元素で代替できるものではない。一方、周期表全体を眺めると、大部分は金属元素であることに気付く(図1のグレー部分)。金属はさまざまな反応の触媒として作用し、化学反応の主役である。求める反応に適合する金属化合物を巧みに触媒として設計する

H																	He
Li	Be	B		C	N	O	F									Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra	P		Lv													
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn								
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd								
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg								
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

図1 周期表における炭素Cと金属元素(グレー部分)



* Makoto YASUDA

1967年3月生
大阪大学大学院工学研究科応用精密化学
専攻博士後期課程修了(1995年)
現在、大阪大学大学院工学研究科応用化学
専攻 教授 博士 有機化学、有機金属化学

TEL: 06-6879-7384

FAX: 06-6879-7387

E-mail: yasuda@chem.eng.osaka-u.ac.jp

ことが化学の大きな役割のひとつである。

本稿では、金属触媒であるにもかかわらず、主役が金属ではなく炭素である触媒に関する最近の筆者の研究に関して紹介する。

2. ホウ素の性状を炭素でねじまげる

炭素は通常4本の結合の手を有しているが、周期表でその左側に位置するホウ素は3本の結合の手と空の軌道を有する。この空軌道はLewis酸としての性状を発現する。たとえばBF₃は強いLewis酸として作用し、多くの有機合成反応の活性化試薬として用いられている。一方B(OPh)₃は酸素の非共有電子対がホウ素の空軌道に流れ込み、そのLewis酸性を弱めるために活性化試薬としての効果は小さい。実際、図2に示す反応にBF₃(1)とB(OPh)₃(2)を触媒として用いたところ、どちらもほとんど生成物を与えなかった。BF₃は反応を促進するがLewis酸性が強すぎるために生成物から解離することができずに、触媒として再生することができない。また、B(OPh)₃はLewis酸性が低すぎて、そもそも分子を活性化することができない。触媒としては、これらの間に位置する中程度のLewis酸性を有するホウ素化合物が求められる。そこで図2のようなカゴ型を

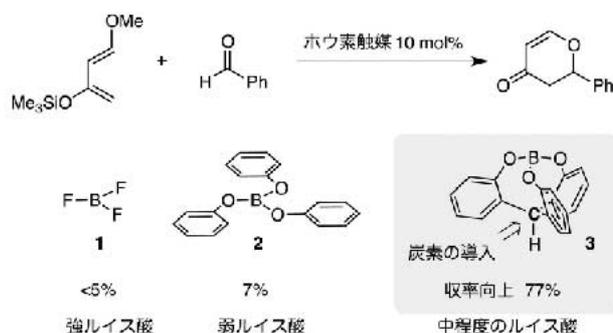


図2 さまざまなホウ素触媒による環化付加反応の検討：カゴ型ホウ素錯体3の有用性

したホウ素錯体 **3** を合成した¹⁻³⁾。これは $B(OPh)_3$ の Ph 基を炭素 C で連結しただけであり、ホウ素周辺の結合している元素は **2** と同じである。この新しいホウ素化合物 **3** を先の反応系に触媒量投入するだけで、高い収率 77% で生成物を与えた。

上記のカゴ型ホウ素錯体 **3** の触媒能発現は図 3 で説明される。 $B(OPh)_3$ (**2**) は酸素の非共有電子対とホウ素の空軌道の共鳴が効果的で、ホウ素のルイス酸性を減じる構造をしている。一方、カゴ型ホウ素錯体 **3** はねじれた構造のため、この共鳴効果が小さくなりルイス酸性が高まっていることがわかる。分子軌道計算によりホウ素化合物 **2**, **3** のルイス酸として作用する分子軌道のエネルギー準位を求めた (図 4)。カゴ型にすることでエネルギー準位の低下が見られ、反応性の向上が示された。この触媒の作用中心はもちろんホウ素であるが、性状をチューニングしている主役は炭素骨格の有機部分であることは興味深い。

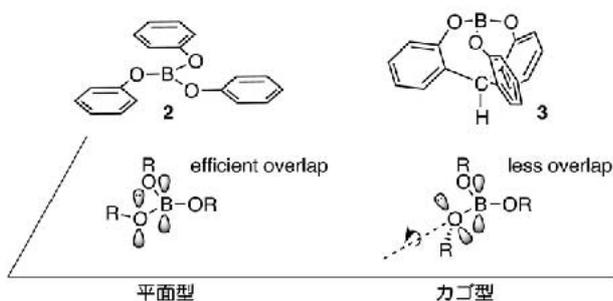


図 3 炭素骨格の変化による金属錯体の性状制御

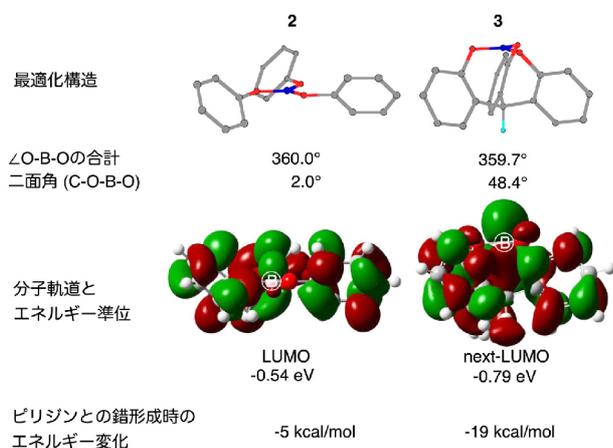


図 4 平面型ホウ素錯体 **2** およびカゴ型ホウ素錯体 **3** の比較

3. 芳香族と脂肪族を炭素骨格が見分ける

有機化合物は、脂肪族および芳香族化合物に大別することができる。たとえば石油資源は脂肪族化合物が主で、石炭資源は芳香族化合物が成分の相当部分を占める。生産プロセスの中でこれらは混在した状態や、同一分子中に両成分を同時に有する化合物を扱うことが多く、これらを見分けて反応させることができればたいへん有用であるが、そのような触媒反応はこれまで知られていなかった。実際、金属触媒は脂肪族と芳香族に対して大きな差異を認識しない。一方、包接化合物等において、 π - π 相互作用等を利用した芳香族認識は多数研究例がある⁴⁻⁶⁾。また、立体選択的反応の遷移状態において、 π - π 相互作用が重要な働きをすることも多く知られている。そこで、芳香族炭化水素骨格を金属の周りに配した分子を想起し、芳香族化合物を選択的に認識する金属触媒 **4-Ph** を合成した (図 5)⁷⁾。このホウ素錯体は芳香族炭化水素の π 電子からなるポケット部位を有しており、特殊反応場としての作用が期待できる。

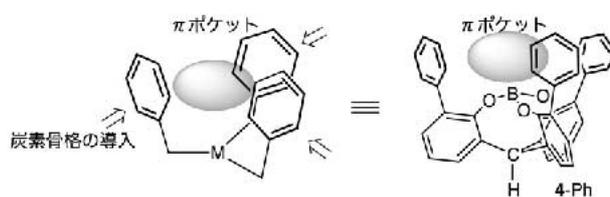


図 5 芳香族化合物を認識する π ポケット金属錯体

カゴ型錯体 **3** と **4-Ph** を触媒として芳香族アルデヒド **6** と脂肪族アルデヒド **7** の競争反応を検討した (図 6)。その結果、ジクロロメタン中で π ポケットを有する **4-Ph** を触媒として用いると、芳香族アルデヒド由来の生成物 **8** が優先的に得られた ($8/9 = 2.37/1$)。一方、 π ポケットを持たない錯体 **3** では選択性を示さなかった ($8/9 = 0.92/1$) ことから、ホウ素周囲に構築された反応場が芳香族選択性を発現したと推察される。溶媒効果を検討したところ、無置換体 **3** は用いる溶媒により収率および選択性が大きく影響を受けるのに対し、 π ポケット錯体 **4-Ph** ではほとんど溶媒効果が見られなかった。これは、 π ポケットにおいて溶媒が入り込めない特別な反応場が構築されていることを示唆している。つまり、Ph 基で囲まれたポケット部分が特殊な反応場として作用していると考えられる。

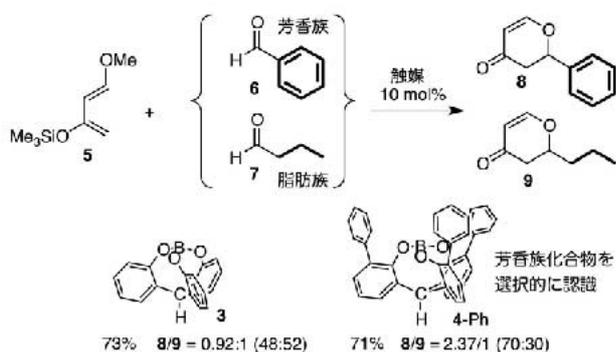


図6 芳香族化合物を選択的に認識する触媒反応

次に、 π ポケットを形作る芳香族炭化水素部位の環境を変えるべく、フェニル基より大きなナフチル基導入を試みた (**4-Naph¹**, **4-Naph²**)。これらはピリジン錯体としてX線結晶構造解析にも成功した (図7)。これらの錯体は金属周りに π ポケットの反応場が構築され、壁となる芳香環と芳香族基質の間により高効率な π - π 相互作用の発現が期待される形状をしている。X線結晶構造解析の結果をみると、いずれも配位子が芳香環に囲まれている様子がわかる。フェニル基をナフチル基にすると**4-Naph¹** Pyでは周辺がうまく囲まれ、**4-Naph²** Pyでは深くくぼみができている。これらの形状の違い

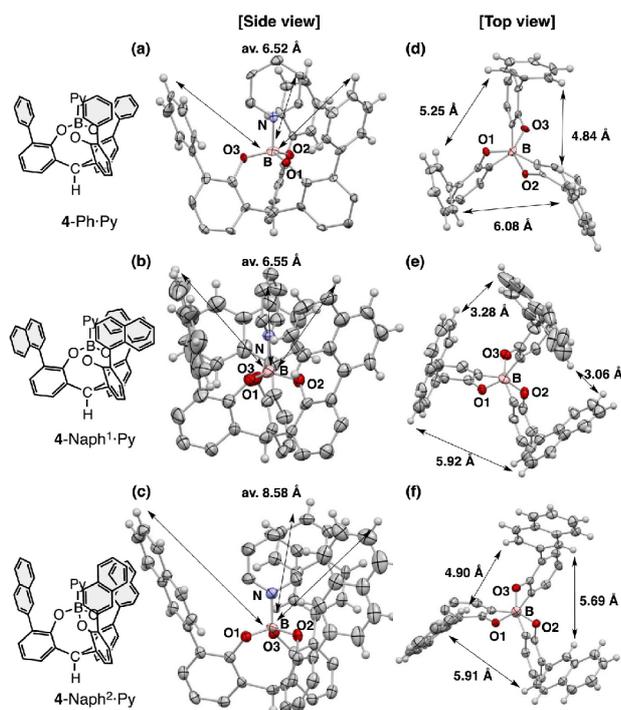


図7 π ポケットを有するカゴ型ホウ素錯体のX線結晶構造解析

が芳香族選択性に与える影響を調べた。

これらのホウ素錯体を触媒として再びベンズアルデヒド**6**/ブタナル**7**混合系のhetero Diels-Alder反応に適用したところ、生成物比は**4-Naph¹**では2.71/1、**4-Naph²**では3.62/1 (= 78:22)となり、さらに高い芳香族選択性が達成された (表1, entries 3, 4)。予想通り π ポケットの形状は選択性に大きな影響を与えた。

表1 π ポケットを有するカゴ型ホウ素錯体の芳香族選択性

entry	catalyst	yield/% (8+9)	ratio (8/9)
1	3	73%	0.92/1
2	4-Ph	71%	2.37/1
3	4-Naph¹	63%	2.71/1
4	4-Naph²	60%	3.62/1

このように、炭素でできた芳香環によって分子の構造の相違を認識し、芳香族化合物のみを選択的に反応させる触媒を開発することができた。

4. おわりに

金属触媒といえば、金属が主役であることはいうまでもない。しかし、金属の性質に頼るのではなく、周辺の炭素骨格の有機部分が積極的に金属化合物の性状を変化させる事例を紹介した。現状では実現できることは限られている。しかし、このコンセプトは今後の触媒設計の新しい指針となり、多くの応用反応を生み出すものと期待している。

参考文献

- 1) M. Yasuda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, T. Somyo, K. Chiba, A. Baba, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 761-764.
- 2) M. Yasuda, S. Yoshioka, H. Nakajima, K. Chiba, A. Baba, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 929-932.
- 3) M. Yasuda, H. Nakajima, R. Takeda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, K. Chiba, A. Baba, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3856-3867.
- 4) S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, G. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1373-1381.

- 5) R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*
1991, *113*, 6695-6696.
6) I. Tabushi, H. Sasaki, Y. Kuroda, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1976**, *98*, 5727-5728.
7) H. Nakajima, M. Yasuda, R. Takeda, A. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3867-3870.

