

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “An NHC-supported carbon-centered gold cluster”

Gold(I) compounds have shown promise as catalysts and luminescent materials due to their carbophilic π -acid character, redox activity, and auriphilicity. In 1989, a formally hexacoordinate, carbon-centered Au_6 cluster from a C_1 source and six phosphine- Au^{I} complexes were reported. Since then, several excellent examples of element-centered Au^{I} clusters have been reported.

The unique nature of gold(I) compounds varies with the type of ligand. As an alternative to phosphine ligands, *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) with strong σ -donating ability have been widely used as stable metal ligands with high designability.

We report herein a carbon-centered CAu_6 cluster supported by six *N,N'*-diisopropyl-imidazolidene (*IiPr*) ligands (Fig. 1). The resulting CAu_6 cluster was found to be chemically stable under ambient conditions and to show emission with longer wavelength compared to phosphine-supported one which would come from the strong σ -donation character of NHC ligands.

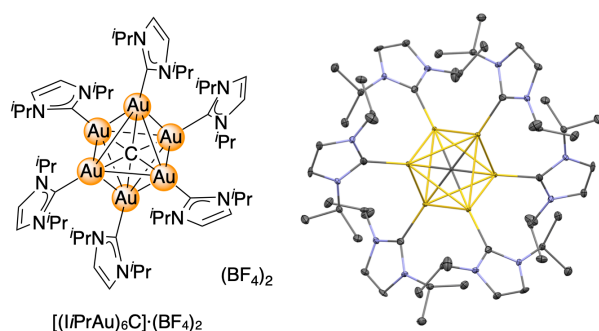


Fig. 1 (a) Chemical structure (left) and ORTEP diagram (right, 50% probability) of a gold(I) cluster $[(\text{IiPrAu})_6\text{C}] \cdot (\text{BF}_4)_2$. In the ORTEP diagram, hydrogen atoms and counter anions are omitted for clarity.

1.(1)-1) *Organometallics*, **37**, 2007–2009 (2018).

(2) “Rational synthesis of benzimidazole[3]arenes”

A new series of calix[*n*]arene analogues, benzimidazole[3]arenes, was rationally synthesized by Cu^{II} -catalyzed transformation reaction of a tris(*o*-phenylenediamine) macrocycle, and the structures were fully characterized by NMR, Mass, and single-crystal X-ray diffraction analyses (Fig. 2). The resulting *syn*- and *anti*-benzimidazole[3]arenes have a bowl-shaped and a warped structure, respectively, in their crystalline states, and both isomers display a dynamic inversion behavior in solution. The three benzimidazole moieties also led to strong fluorescence and allowed chemical modification at the macrocyclic periphery. Moreover, the mechanistic study of the Cu^{II} -catalyzed reaction demonstrated that the formation of both benzimidazole[3]arenes was catalyzed

by Cu^{II} ions in air *via* triimine intermediates. Therefore the new macrocyclic compounds obtained here would have great potential in the fields of host-guest chemistry and supramolecular chemistry.

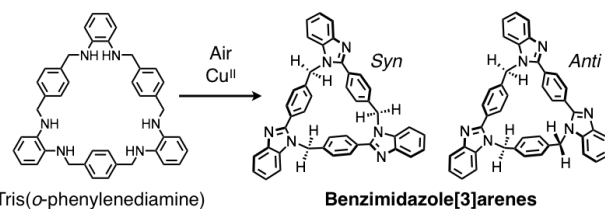


Fig. 2 Cu^{II} -catalyzed transformation reaction of tris(*o*-phenylenediamine) into new calix[*n*]arene analogues, *syn*- and *anti*-benzimidazole[3]arenes.

1.(1)-2) *Chem. Sci.*, **9**, 7614–7619 (2018).

(3) “Preferential photoreaction in a porous crystal, MMF”

A confined nano-space with well-defined functional surfaces has great potential to control the efficiency and selectivity of catalytic reactions. In this paper, we reported that a 1,6-diene, which normally forms an intramolecular [2+2] cycloadduct under photoirradiation, preferentially underwent a photoinduced olefin migration in a porous crystal, metal-macrocycle framework (MMF), and alternatively [2+2] cycloaddition was completely inhibited in the confined space (Fig. 3). A plausible reaction mechanism for olefin migration triggered by the photo-induced dissociation of the Pd-Cl bond was suggested based on UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, single-crystal XRD, and theoretical calculation. The substrate scope of the photo-induced olefin migration in MMF was also examined using substituted allylbenzene derivatives. The activation-inhibition strategy in a confined space demonstrated here is therefore expected to open new opportunities for finding a hidden photoreaction pathway as well as for developing precisely controlled catalytic photoreactions.

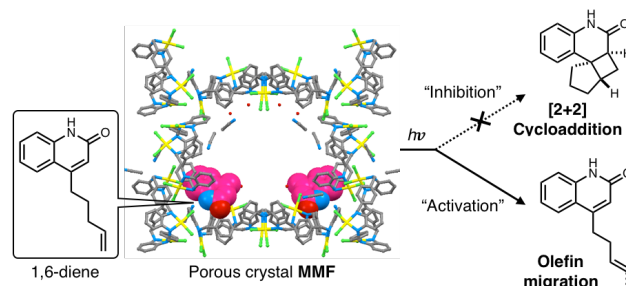


Fig. 3 Schematic representation of the preferential photoreaction of a 1,6-diene substrate in MMF based on the inhibition of [2+2] cycloaddition and the activation of olefin migration.

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 16610–16614 (2018).

研究ハイライト

(1) NHC を支持配位子とする炭素中心金クラスター

金(I)化合物は、その炭素親和性の高いπ酸特性、酸化還元活性、および金-金相互作用といった特徴から、触媒および発光材料として有望視されている。ホスフィン配位子を指示配位子とする Au^I 錯体を用い、形式的に六配位構造の炭素中心を有する CAu₆^I クラスタが 1989 年に報告されて以来、種々の元素を中心とする Au^I クラスタが報告されてきた。

金(I)化合物の化学的性質は、配位子の立体・電子的効果の影響を強く受ける。近年、従来のホスフィン配位子に代わり、強いσ供与能力を有する N-複素環カルベン (NHC) が、高い設計性を備えた安定な金属配位子として広く使用されている。

本研究では、六つの N,N'-ジイソプロピル-イミダゾリデン (iPr) 配位子が結合した炭素中心 CAu₆^I クラスタの合成に成功した (図 1)。この CAu₆^I クラスタは化学的に安定であり、従来のホスフィンを支持配位子とするクラスタと比較して、より長い波長の発光を示すことが明らかとなった。

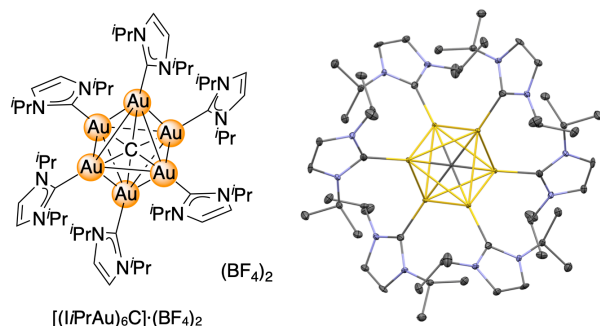


図 1 NHC を支持配位子とする炭素中心金(I)クラスター。(左) 合成した金(I)クラスター[(iPrAu)₆C](BF₄)₂の分子構造。(右) X線単結晶構造解析。水素原子、および対アニオンは省略している。

1.(1)-1) *Organometallics*, **37**, 2007–2009 (2018).

(2) ベンズイミダゾール[3]アレーンの簡便合成

今回、銅(II)触媒を用いた新規な大環状化合物ベンズイミダゾール[3]アレーンの簡便合成法を開発した (図 2)。得られた *syn*-および *anti*-ベンズイミダゾール[3]アレーンの構造は、NMR と質量分析、単結晶 X線回折測定より決定し、*syn*-および *anti*-ベンズイミダゾール[3]アレーンは固体状態でそれぞれボウル型および湾曲型構造を示すことが明らかとなった。また、溶液中ではこれらボウル型および湾曲型構造が動的に反転しているとともに、強い蛍光発光を示すことを見出した。一方で本反応は、銅(II)触媒によ

てトリイミン中間体を経たのちにベンズイミダゾール[3]アレーン構造が形成される反応機構であることが示唆された。今回開発したベンズイミダゾール[3]アレーンのユニークな環状構造を活用することにより、ホスト-ゲスト化学や超分子化学への展開が期待される。

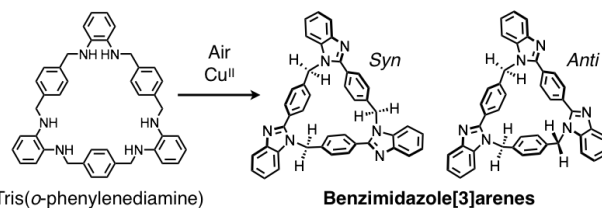


図 2 銅(II)触媒を用いたベンズイミダゾール[3]アレーンの簡便合成法。

1.(1)-2) *Chem. Sci.*, **9**, 7614–7619 (2018)

(3) 多孔性結晶 MMF 内での選択的光反応

近年、ナノ空間内に取り込まれた分子の特異な反応性に興味を持たれている。本論文では、多孔性結晶 Metal-Macrocyclic Framework (MMF) の内部空間に 1,6-ジエンを基質として取り込んだところ、光照射によって本来進む分子内[2+2]環化付加反応は全く起こらず、代わりに光誘起オレフィン移動反応が選択的に起こることを明らかにした (図 3)。拡散反射 UV-vis スペクトル測定や単結晶 XRD 測定、理論計算に基づいて反応機構を推定したところ、光照射によって細孔内の Pd-Cl 結合が解離することを契機として、オレフィン移動反応が促進されたことが示唆された。また、MMF 内での光誘起オレフィン移動反応は、様々なアリルベンゼン誘導体に適用できることも明らかにした。本研究で見出したナノ空間内における反応活性化-阻害の協同効果は、様々な光触媒反応を精密に制御することだけでなく、これまで知られていない光反応経路を発見することにも繋がるだろう。

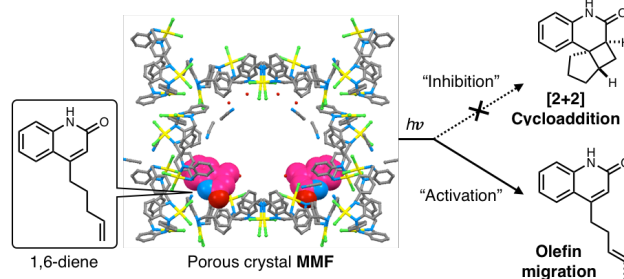


図 3 多孔性結晶 MMF の内部空間における 1,6-ジエンの選択的光反応: 分子内[2+2]環化付加反応の阻害と光誘起オレフィン移動反応の促進。

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 16610–16614 (2018).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) H. Ube, Q. Zhang, M. Shionoya “A Carbon-Centered Hexagold(I) Cluster Supported by N-Heterocyclic Carbene Ligands”, *Organometallics*, **37**, 2007–2009 (2018).
- 2) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, “Rational Synthesis of Benzimidazole[3]arenes by Cu^{II}-Catalyzed Post-Macrocyclization Transformation”, *Chem. Sci.*, **9**, 7614–7619 (2018).
- 3) H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, M. Shionoya, “Preferential Photoreaction in a Porous Crystal, Metal–Macrocyclic Framework: Pd^{II}-Mediated Olefin Migration over [2+2] Cycloaddition”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 16610–16614 (2018).

2. 総説・解説

- 1) 竹澤悠典、塩谷光彦：「生命分子の機能を超えるための設計化学」, CSJ カレントレビュー30 生命機能に迫る分子化学～生命分子を真似る、飾る、超える Part I 2 章.

3. 著書