

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06424

研究課題名(和文) Investigation of Transition Metal Base containing Frustrated Lewis Pairs for Potential Catalysts of Sustainable Chemical Transformations

研究課題名(英文) Investigation of Transition Metal Base containing Frustrated Lewis Pairs for Potential Catalysts of Sustainable Chemical Transformations

研究代表者

SHANG RONG (Shang, Rong)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：70754216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属はその特有な電子性質により、多くの化学反応触媒において重要な役割を担っており、その新たな利用方法の開発は、物質社会の多くの問題解決につながる。近年、Frustrated Lewis Pairs (FLPs)として知られる概念を用いた有機金属錯体が、新たな触媒として利用されているが、貴金属を用いた検討は進んでいない。本研究では、有機ボウ素錯体の一部に貴金属を用いた新規触媒を設計し、CO等の有害な小分子ガスを有益な化合物前駆体へと変換する、持続可能な未来の実現に貢献する。

研究成果の概要(英文)：Rare examples of metal complexes bearing the ligands with two Lewis acidic centers were obtained. Complexation of the tri-tert-butylazadiboriridine (1) with gold(I) complexes AuCl(L) resulted in formation of three structurally different complexes depending on the metal co-ligands. When a weak Lewis base (L=SMe₂) is used, a symmetrical complex [eta²-B₂B(tBu)N(tBu)B(tBu)]AuCl (2) was obtained with a loss of the ligand. In cases where phosphines were used, B-B bond cleavage accompanied by either a halide (L=PPh₃) or phosphine (L=PMe₃) migration proceeded to form different borylgoldborane complexes (3 and 4). A similar product (5) that is isostructural to 3 was obtained by addition of dimethylaminopyridine (DMAP) to 2-4. The formation, structures and reactivity of 2-5 have been investigated, showing the effects of the second Lewis acidic center. A gold(I) complex 6 bearing a 5-membered heterocycle obtained from 3 and tert-butylisocyanide is also reported.

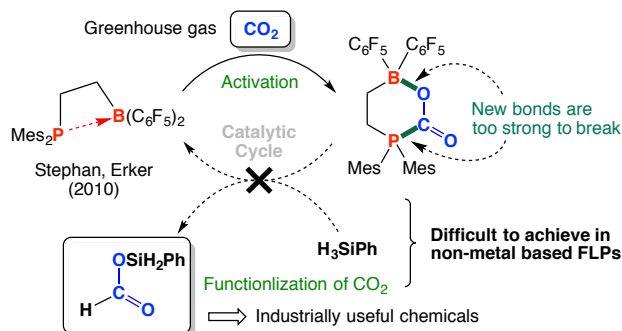
研究分野：有機金属化学

キーワード：Transition metal Frustrated Lewis pair ligand design

1. 研究開始当初の背景

近年、有機典型元素に由来する新しいタイプの分子により、一酸化炭素や二酸化炭素、亜酸化窒素、水素など、有害でありかつ反応性の低いガス性の分子を、活性化することが出来るようになった。このことは、毒性があり、環境に悪影響を与える分子を、利用価値が高く有用な化学前駆体へ変換することが可能になったと言える。すなわち持続可能かつグリーンな化学工業の実現に向けた大きな一歩である。しかし、実際の実用化には結びついていない。

触媒サイクルを達成する上での大きな問題は、二酸化炭素などの気体分子を活性化した後、新しく形成された物質における結合が非常に強いということである。これは活性化された分子(たとえば二酸化炭素)の官能基化や最終生成物の遊離を妨げてしまい、触媒反応のサイクルとならない。



この問題を解消するため、我々は貴金属を含んだ類似の分子設計と合成を提案する。気体分子の活性化後、重い遷移金属 (= 貴金属) -有機結合は有機共有結合と比較すると非常に弱い。このため、我々の系では後の官能基化と遊離を促し、目的の触媒サイクルを達成することが期待される。このプロジェクトは、有害で工業的に廃棄されてきた分子を、エネルギー的に効率良く再生利用することを可能とする、貴金属触媒の発展へと導く。

2. 研究の目的

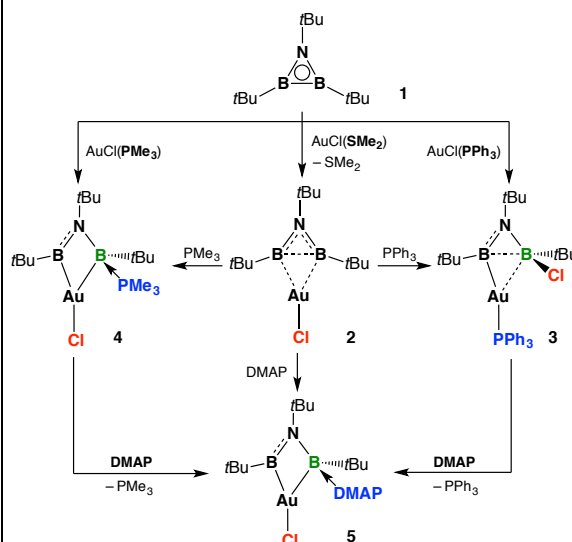
To synthesise and characterise structurally and electronically novel chelating and non-chelating Transition Metal Base-containing Frustrated Lewis Pairs (TMB-FLP) and study their reactivity towards small molecules to develop applications in activation and transformation of small molecules and catalysis.

3. 研究の方法

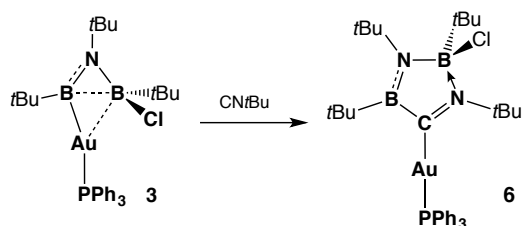
- (i) Synthesis of the targeted ligand, transition metal starting materials and boranes;
- (ii) Complexation and characterisation of the chelating systems and reactivity studies of the non-chelating systems;
- (iii) Reactivity studies of synthesised complexes with small molecules including CO , CO_2 , H_2 as well as small ligand modifications.

4. 研究成果

Rare examples of metal complexes bearing the ligands with two Lewis acidic centers were obtained. Complexation of the tri-*tert*-butylazadiboriridine (**1**) with gold(I) complexes AuCl(L) resulted in formation of three structurally different complexes depending on the metal co-ligands. When a weak Lewis base ($\text{L}=\text{SMe}_2$) is used, a symmetrical complex [$\text{h}^2\text{-B, B-(}t\text{Bu)N}(t\text{Bu)B}(t\text{Bu)]AuCl$ (**2**) was obtained with a loss of the ligand. In cases where phosphines were used, B-B bond cleavage accompanied by either a halide ($\text{L}=\text{PPh}_3$) or phosphine ($\text{L}=\text{PMe}_3$) migration proceeded to form different borylgoldborane complexes (**3** and **4**). A similar product (**5**) that is isostructural to **3** was obtained by addition of dimethylaminopyridine (DMAP) to **2-4**. The formation, structures and reactivity of **2-5** have



been investigated, showing the effects of the second Lewis acidic center. A gold(I) complex **6** bearing a 5-membered heterocycle obtained from **3** and *tert*-butylisocyanide is also reported.



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 8 件)

*All the publications listed below are refereed.

1. **Synthesis of a Sterically Demanding Dispiro-piperidine and its Application in Monoamido-dialkyl Zincite Complexes**, Shogo Morisako, Rong Shang, and Yohsuke Yamamoto, *Inorganic Chemistry*, **2016**, *55*(20), 10767–10773. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01965.
2. **Interactions of Isonitriles with Metal–Boron Bonds: Insertions, Coupling, Ring Formation, and Liberation of Monovalent Boron**, H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, A. Hermann, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, F. Weißenberger, C. Werner, *Chem. – Euro J.*, **2016**, *22*, 11736–11744. DOI: 10.1002/chem.201600793.
3. **Direct Conversion from Terminal Borylene to Terminal Phosphinidene**, H. Braunschweig, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, R. Shang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12673–12677. DOI: 10.1002/anie.201603548.
4. **Synthesis of New Dipyrido-Annulated N-Heterocyclic Carbenes with Aryl Substituents**, Naoto Maeta, Junki Yamamoto, Shin-ichi Fuku-en, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, *641*(12-13), 2199–2203. DOI: 10.1002/zaac.201500565
5. **Activation of boryl-, borylene and metaloborylene complexes by isocyanides**, H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Ferkinghoff, A. Hermann, T. Kramer, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13032–13035. DOI: 10.1039/C5CC04712A
6. **A metal-mediated boron-centred isomerisation reaction via C-H activation**, H. Braunschweig, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, R. Shang, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 16569–16572. DOI: 10.1039/C5CC07681A
7. **Side-on coordination of boryl and borylene complexes to cationic coinage metal fragments**, H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 2989–2996. DOI: 10.1039/C5SC00211G
8. **Reactivity of Transition-Metal Borylene Complexes: Recent Advances in B-C and B-B Bond Formation via Borylene Ligand Coupling**, H. Braunschweig, R. Shang, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 3099–3106. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00091

[学会発表] (計 5 件)

1. The 13th Nano Bio Info Chemistry Symposium (2016年12月10日～11日, 東広島)
Synthesis of Boryl ligated Transition Metal Complexes, ○ Souta Saitou, Rong Shang, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto (口頭発表)

2. 2016 年日本化学会中国四国支部大会 (2016 年 11 月 5 日~6 日, 香川)
Novel Boron-ligated Transition Metal Complexes ○Shang Rong, 齋藤 聡太, 薄田 康平, 山本 陽介 (若手特別講演, 1A09)
3. The 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) (2016 年 7 月 17 日~22 日, Melbourne, Australia)
Synthesis of π -withdrawing boron-ligated transition metal complexes ○ Sohta Saito, Rong Shang, and Yohsuke Yamamoto (poster presentation)
4. The 3rd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules (2016 年 3 月 9 日~10 日, Nagoya)
Novel Boron-ligated and Annulated N-heterocyclic Carbene-coordinated Transition Metal Complexes ○Sohta Saito, Naoto Maeta, ○Rong Shang, Yohsuke Yamamoto (poster presentation)
5. THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (2015 年 12 月 15 日~20 日, Honolulu, USA)
Versatile reactivity of borylene complexes: Metathesis, borylene-carbonyl coupling and more,
Holger Braunschweig ○ Rong Shang, (invited lecture; Metal Coordination Sphere Design for Challenging Bond Transformations (#318), 8:30pm - 8:45pm, Thu, Dec 17)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織
 (1)研究代表者

Shang Rong (Shang Rong) 広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：70754216

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()