

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17824

研究課題名(和文) フラストレイト錯体前駆体としての利用を志向したルイス酸-塩基錯体の合成

研究課題名(英文) Development of A Frustration Revival System

研究代表者

星本 陽一 (HOSHIMOTO, Yoichi)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：30710074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単離・保存可能なClassical Lewis PairとFrustrated Lewis Pairの相互変換を熱刺激により制御し、有用性が乏しかったClassical Lewis PairをFrustrated Lewis Pair前駆体として活用する汎用性の高い手法を確立させた。これにより、毒性の高い遷移金属を用いることなく、豊富に存在し入手容易な典型元素化学種を用いて、イミンや多環式芳香族化合物の触媒的水素化が達成可能となった。

研究成果の概要(英文)：A novel system has been developed, in which isolable and shelf-stable classical Lewis pairs could be employed as a practical precursor of activated frustrated Lewis pairs.

研究分野：有機化学、有機典型元素化学、有機金属化学

キーワード：酸-塩基付加体 Frustrated Lewis Pairs 水素 N-ヘテロ環状カルベン

### 1. 研究開始当初の背景

安価かつ毒性が低い第一周期遷移金属や典型元素を用いて、不活性な結合を活性化し有機合成へ応用する技術は持続可能な社会を構築するために必要不可欠である。近年では、遷移金属を用いることなく多重結合の触媒的水素化を実現した“Frustrated Lewis Pair (FLP)” が特に注目されている。一般的に、ルイス酸 (LA) とルイス塩基 (LB) は反応性の失活を伴いながら単離・保存可能な Normal Lewis Pair (NLP = LA·LB) を形成する。これに対して、立体的に嵩高い置換基を有する LA と LB は付加体を形成せず、二次的な相互作用を通して FLP ([LA···LB]) を形成する。FLP は取り扱いが困難であるが、H-H、C<sub>sp</sub>-H、C-O 結合等を活性化する高い反応性を有している。N-ヘテロ環状カルベン (NHC) を用いた FLP は特に高活性であると期待されているが、それらを用いた応用研究は皆無に近い。これは、NHC ベースの FLP が極めて不安定であり、室温にて容易に分解してしまうからである。このような背景の下、本研究では NHC ベースの FLP を用いた新規分子変換反応の開発を志向して、単離・保存可能な NLP を FLP 前駆体として用いるための汎用性の高い手法を確立させれば、大きな波及効果を及ぼす。

### 2. 研究の目的

単離・保存可能な Normal Lewis Pair (NLP) と Frustrated Lewis Pair (FLP) の相互変換を熱刺激により制御し、有用性が乏しかった NLP を FLP 前駆体として活用する汎用性の高い手法を確立させる。

### 3. 研究の方法

NHC とホウ素試薬から形成される NLP と FLP の相互変換を熱刺激により制御する手法を確立する。これを達成するために、活性部位周辺の空間を劇的に変化させることが可能な NHC の合成、合成した NHC とホウ素試薬との錯形成反応、合成した錯体を用いた NLP と FLP の相互変換反応について研究を行う。鍵となる NHC の設計としては、窒素上にホスフィンオキシド (O=PR<sub>2</sub>)、スルフィド (S=PR<sub>2</sub>)、セレンド (Se=PR<sub>2</sub>) を導入し、N-P 結合の回転による構造的柔軟性の発現を狙う。また、ルイス酸性の乏しい BPh<sub>3</sub> や立体的に小さな BF<sub>3</sub> 等の従来の FLP 系では用いることが難しかったホウ素試薬の利用も検討する。

### 4. 研究成果

本研究では、単離・保存が可能なルイス酸 - 塩基付加体 NLP と高反応性分子会合状態 FLP の相互変換を自在に制御し、用途に乏しかった NLP を FLP の前駆体として活用する手法を開発した。これにより、FLP を触媒とする分子変換反応開発を積極的に展開し、毒性金属を用いることなく、イミンや多環式

芳香族化合物などの水素化を達成した。最も顕著な成果としては、熱刺激感応性 NLP である B-Pox の開発があげられる。

鍵となったのは、独自に開発した外部刺激応答性 NHC である N-phosphine oxide-substituted imidazolylidene (PoxIm) である。PoxIm は窒素上に導入したホスフィンオキシドの回転により二つの異性体 A と B を生じ、これらの相互変換を通してカルベン周辺の空間体積を約 25% 増減させる。このような特徴故に、PoxIm と B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> との反応においては、より広い反応空間を有する配座 A からは付加体を、より狭い反応空間を有する配座 B からは高活性 FLP が発生する。さらに、熱刺激を用いることで付加体から高活性 FLP を再生させることにも成功し、用途に乏しかった付加体が FLP 前駆体として活用出来ることを実証した。FLP の再生温度は置換基 R の嵩高さを変更することで自在に制御できる。

また、PoxIm を用いた二酸化炭素の非対称カルボニル化合物への変換も達成した。PoxIm は分子内にカルベンおよびホスフィンオキシドという性質の異なる 2 種類のルイス塩基部位を有しており、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> との付加体形成において、反応条件に応じてホスフィンオキシド - ホウ素付加体、およびカルベン - ホウ素付加体が形成することを見出してきた。一方、PoxIm におけるホスフィンオキシドは求電子剤としても作用しうると期待できる。そこで、本研究では PoxIm と二酸化炭素の反応を検討し、イミダゾリウム - 2 - カルボキシレート中間体を經由してカルボン酸 - リン酸混合酸無水物が高効率的に生成することを見出した。本研究にて合成した新型のカルボン酸 - リン酸混合酸無水物は種々の非対称カルボニル化合物へ誘導が可能であり、これを用いた二酸化炭素の非対称ケトンへのワンポット変換を達成した。本研究結果より、分子内に複数の反応点を有する多官能性カルベンを活用することで、二酸化炭素を戦略的に非対称化合物へ誘導できることを示した。

### 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 3 件)

1. W. Tao, S. Akita, R. Nakano, S. Ito, Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, and K. Nozaki, “Copolymerization of ethylene with polar monomers by using palladium catalysts bearing an N-heterocyclic carbene-phosphine oxide bidentate ligand”, *Chem. Commun.*, 53, 2630-2633 (2017).
2. Y. Hoshimoto, T. Asada, S. Hazra, T. Kinoshita, P. Sombut, R. Kumar, M. Ohashi, S. Ogoshi, “Strategic Utilization of Multifunctional Carbene for Direct

Synthesis of Carboxylic-Phosphinic Mixed Anhydride from CO<sub>2</sub>,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 16075-16079 (2016).

3. Y. Hoshimoto, T. Kinoshita, M. Ohashi, S. Ogoshi, “A Strategy to Control the Reactivation of Frustrated Lewis Pairs from Shelf-Stable Carbene-Borane Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11666-11671 (2015).

〔学会発表〕(計 13 件)

1. Takuya Kinoshita, Yoichi Hoshimoto, Sensuske Ogoshi, A Strategy to Control Revival of Frustrated Lewis Pairs from Shelf-Stable Carbene-Borane Complexes, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015.11.9-13, Kyoto.
2. 星本陽一・生越専介、新規カルベン - ホウ素錯体の熱刺激感応性を用いた Frustrated Lewis Pair の自在発生法、日本化学会 第 96 春季年会 (2016)、2016.03.24-27、同志社大学。
3. 木下拓也・星本陽一・大橋理人・生越専介、窒素上にホスフィンオキシドを有する N-ヘテロ環状カルベン、日本化学会 第 96 春季年会 (2016)、2016.03.24-27、同志社大学。
4. 浅田貴大・星本陽一・大橋理人・生越専介、窒素上にホスフィンオキシド骨格を有した N-ヘテロ環状カルベンと CO<sub>2</sub> の反応によるカルボン酸-リン酸混合酸無水物の合成、日本化学会 第 96 春季年会 (2016)、2016.03.24-27、同志社大学。
5. 木下拓也・星本陽一・大橋理人・生越専介、Lewis 酸・塩基錯体の熱刺激感応性を利用した Frustrated Lewis Pair 発生の制御、第 5 回 JACI?GSC シンポジウム、2016.06.03, ANA クラウンプラザホテル神戸。
6. Takuya Kinoshita, Yoichi Hoshimoto, Sensuske Ogoshi, Revival of Frustrated Lewis Pairs From Shelf-Stable Carbene-Borane Complexes, XXVII European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, 2016.07.05, NH City Center Amsterdam.
7. Takahiro Asada, Yoichi Hoshimoto, Sensuske Ogoshi, Direct Preparation of Carboxylic-Phosphinic Mixed Anhydride from Carbon Dioxide and N-Phosphine Oxide Substituted Imidazolylidene, XXVII European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, 2016.07.05, NH City Center Amsterdam.
8. 日野上貴哉・星本陽一・大橋理人・生越専介、窒素上にホスフィンイミドを導入した N-ヘテロ環状カルベンの開発、第 6 回 CSJ フェスタ 2016、2016.11.18, タワーホール船堀。

9. 星本陽一、フラストレーション再生システムの設計と活用、第 9 回有機触媒シンポジウム、2016.12.01, 名古屋大学 ES ホール。
10. 浅田貴大・Sunit Hazra・星本陽一・大橋理人・生越専介、二酸化炭素からのカルボン酸 - リン酸混合酸無水物の直接合成を指向した N - ヘテロ環状カルベンの活用、第 43 回有機典型元素化学討論会、2016.12.09, 仙台市民会館。
11. 木下拓也・星本陽一・大橋理人・生越専介、熱刺激性感応性カルベン - ボラン錯体からの Frustrated Lewis Pair 発生機構研究、第 43 回有機典型元素化学討論会、2016.12.09, 仙台市民会館。
12. 日野上貴哉・Sunit Hazra・星本陽一・大橋理人・生越専介、窒素上にホスフィンイミドを有した N-ヘテロ環状カルベンとルイス酸の反応、第 43 回有機典型元素化学討論会、2016.12.09, 仙台市民会館。
13. 星本陽一、フラストレーション再生システムの設計と活用、第 398 回触媒科学研究科コロキウム、2017.02.09, 北海道大学。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：合成ガスを直接用いる不飽和結合の水素化反応

発明者：星本陽一、生越専介、川本教博

権利者：国立大学法人大阪大学・日本触媒株式会社

種類：特願

番号：2016-100976

出願年月日：2016.5.20

国内外の別：国内

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/~ogoshi-lab/hoshimoto/wp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

星本 陽一 (HOSHIMOTO, Yoichi)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30710074

(2)研究分担者

該当無し

(3)連携研究者

該当無し

(4)研究協力者

ハズラ スニット (HAZRA, Sunit)

木下 拓也 (KINOSHITA, Takuya)

浅田 貴大 (ASADA, Takahiro)