

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05455

研究課題名(和文) 分子内配位安定化とルイス酸性精密制御が切り開く有機アルミニウム触媒の新機軸

研究課題名(英文) Novel organic aluminum catalysts developed by intramolecular coordination and precisely-controlled Lewis acidity

研究代表者

西本 能弘 (Nishimoto, Yoshihiro)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30550115

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)：様々なホスフィノ基を有するPheox-Al錯体の合成に成功した。具体的には、ジフェニルホスフィノ基もしくはジシクロヘキシルホスフィノ基を有する錯体を合成した。これらの錯体はホスフィノ基上の置換基により、そのルイス塩基性を変化させることが可能であり、種々の化合物と付加体を形成した。また、エポキシドとイソシアナートとの環化付加反応において、これらのアルミニウム錯体は触媒活性を示すことが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではアルミニウムの新奇特性を発見することができた。したがって、その新奇特性を利用した物性発現、反応開発や材料開発が連鎖的に増大していき、一つの分野を形成するために学術的なインパクトは大きい。また、確立する触媒設計のコンセプトはアルミニウム以外の典型金属にも適用することができる。有機工業化学において、遷移金属を豊富で安価な典型金属によって置き換えていくこともできるために工業界にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Pheox-Al complexes with various phosphino groups were successfully synthesized. Specifically, complexes with diphenylphosphino or dicyclohexylphosphino groups were synthesized. The Lewis basic properties of these complexes can be changed by substituents on the phosphino group, and these complexes formed adducts with various compounds. These aluminum complexes were found to be catalytically active in the cycloaddition reaction of epoxides with isocyanates.

研究分野：有機金属化学

キーワード：アルミニウム ベースメタル ルイス酸 触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒は精密化成品の合成に欠かせない重要な役割を担っている。しかし、遷移金属は希少で資源の枯渇が危惧されている。遷移金属の代わりに資源豊富で安価な典型金属を利用できれば、元素戦略の観点からもその意義は大きい。特に、アルミニウムは特別な存在である。地殻中の含有量は金属元素の中で二番目に大きいため、資源の枯渇の心配はなく、安価で低毒性である。また、三価の状態でルイス酸性を示し、低価数の状態も比較的安定に利用できる。これらの優れた特性のために、多くのアルミニウム触媒が開発されてきた。従来のアルミニウム触媒はヘテロ原子配位子を利用しており、ヘテロ原子の電気陰性度が調整パラメータとなるが、利用可能なヘテロ原子は限られているために触媒能の開発には限界があった。また、ヘテロ原子-アルミニウム結合の二重結合性によるルイス酸性の低下も深刻な問題である。

2. 研究の目的

炭素配位子を有する有機アルミニウムに着目した。炭素配位子の最大の強みはその自在性、すなわち「設計の自由度と合成の容易さ」であり、望みの官能基を望みの置換位置および望みの空間的な配置で導入可能であり、複数の官能基を高次的に配置させることで高機能化を実現できる。また、炭素-アルミニウム結合には二重結合性はないために、ヘテロ原子配位子で問題となったルイス酸性の低下が抑えられることも重要である。以上のことを踏まえて、Pheox-Al 錯体にもう一つの触媒活性点を導入することで高機能化したアルミニウム触媒としてルイス酸性 ルイス塩基性を精密制御可能な Frustrated Lewis Pairs 触媒の開発を行う。

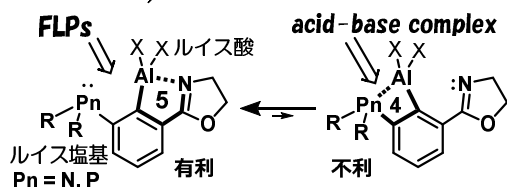
3. 研究の方法

Pheox-Al 錯体にルイス塩基性部位を導入することにより、アルミニウムをルイス酸性部位とした Frustrated Lewis Pairs (FLPs) 錯体の合成と触媒反応への応用を行う。作業仮説のように、オキサゾリン部位は五員環を形成して、アルミニウムに強固に配位する。もう一つのルイス塩基性部位を四員環で配位するように設計すれば、オキサゾリン配位が熱力学的に有利となり、FLPs 錯体となる。提案する FLPs 錯体では、アルミニウムのルイス酸性を自在に調整可能であり、かつ、塩基性部位の多様性も炭素配位子の合成の容易さから担保されているために、反応基質に応じた FLPs 錯体を調整し、さらには触媒反応を開発する。

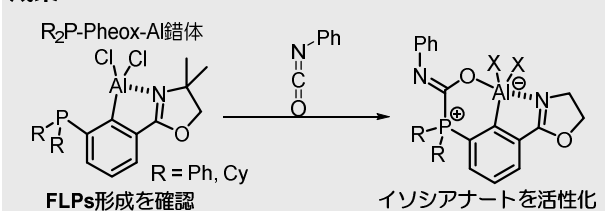
4. 研究成果

様々なホスフィノ基を有する Pheox-Al 錯体の合成に成功した。具体的には、ジフェニルホスフィノ基もしくはジシクロヘキシルホスフィノ基を有する錯体を合成した。これらの錯体はホスフィノ基上の置換基により、そのルイス塩基性を変化させることが可能であった。実際に、イソシアナートとこれらの錯体の反応では、アルミニウム中心がルイス酸部位として、またホスフィノ基がルイス塩基部位として反応し、付加錯体を与える。その中で塩基性の低いジフェニルホスフィノ基の錯体の反応は可逆性があり、ルイス塩基性の高いジシクロヘキシルホスフィノ基の錯体では、その反応は不可逆性となった。これらの性質の変化は触媒活性にも影響を与えることが判明した。エポキシドとイソシアナートとの環化付加反応において、これらのアルミニウム錯体は触媒活性を示すことが判明した。この触媒活性はリン上の置換基に大きく影響を受け、ジフェニルホスフィノ基よりジシクロヘキシルホスフィノ基を有する錯体のほうが非常に高い触媒活性を示した。このことより、リン置換基により、錯体の塩基として性質だけではなく、触媒活性までも調整できることがわかった。また、オキサゾリン部位を不斉補助基とすることでエポキシドとイソシアナートの収束的エナンチオ選択的付加環化反応が進行することが判明した。反応機構の解明により、エポキシドが2分子関与した錯体が真の活性触媒であることがわかり、さらなる詳細な反応機構の解明を行った。

(作業仮説) 密な五員環を形成するオキサゾリン配位が優先
 \Rightarrow Pn-AlのFLPsを形成



成果 数種類の目標錯体を合成成功



新しい有機アルミニウム錯体として、二つのホスフィノ基を有するフェニル配位子を有するアルミニウム錯体の合成を行った。この新規アルミニウム錯体では一つのホスフィノ基はアルミニウム中心に配位することで安定性の向上とルイス酸性の制御を行い、もう一つのホスフィノ基はルイス塩基として働き、アルミニウム中心がルイス酸性を示すことでルイス酸/ルイス塩基共存型の錯体であることをX線結晶構造解析で明らかとした。NMR測定から二つのホスフィノ基間の配位交換は非常に速いことがわかり、DFT計算では5 kcal/mol程度の活性化エネルギーであることが示された。実際に、定温においてもこの配位交換の速度は速かった。本アルミニウム錯体が様々なカルボニル化合物を活性化することを見出し、アルデヒドやケトンのカルボニル

酸素がアルミニウム原子と結合し、リン原子がカルボニル炭素と結合した 1,2-付加錯体が生成した。アルミニウム/リン共存型錯体において、ケトンの活性化をした例は本研究が初めてである。また、カルボニル化合物より反応性の劣るイミンの活性化も可能であり、このアルミニウム錯体の高い分子活性化能力を実証することができた。さらに、二酸化炭素類縁体であるイソシアナートも活性化可能であり、付加錯体が得られた。本錯体の触媒活性を評価したところ、エポキシドとイソシアナートの[2+3]環化を促進することを見出し、オキサゾリジノン合成の優れた方法を確立した。また、リン上の置換基効果を調査し、触媒活性の向上を図った。この二つのホスフィノ基を有するアルミニウム錯体の特異な性質を量子化学計算により、考察を行った。従来のアルミニウム-ホスフィン Frustrated Lewis Pairs 錯体ではアルミニウムのルイス酸性がかなり下がっているが、本研究の錯体では分子内配位がひずんでいるためにアルミニウムのルイス酸性が十分に保持されていることが要因であることが判明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kang Kyoungmin, Sakamoto Kosuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 49
2. 論文標題 anti-Carbometalation of Alkynyl Sulfides Using Indium Tribromide and Ketene Silyl Acetals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1136 ~ 1139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakao Shuichi, Saikai Miki, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 2021
2. 論文標題 InBr ₃ Catalyzed Coupling Reaction between Electron Deficient Alkenyl Ethers with Silyl Enolates for Stereoselective Synthesis of 1,5 Dioxo alk 2 enes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 77 ~ 81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202001342	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Kensuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 27
2. 論文標題 (o Phenylenediamino)borylstannanes: Efficient Reagents for Borylation of Various Alkyl Radical Precursors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 3968 ~ 3973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 15
2. 論文標題 Carbometalation and Heterometalation of Carbon Carbon Multiple Bonds Using Group 13 Heavy Metals: Carbogallation, Carboindation, Heterogallation, and Heteroindation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry-An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 636 ~ 650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901730	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakao Shuichi, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 50
2. 論文標題 Tuning of Lewis Acidity of Phebox-Al Complexes by Substituents on the Benzene Backbone and Unexpected Photocatalytic Activity for Hydrodebromination of Aryl Bromide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 538 ~ 541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200894	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishimoto Yoshihiro, Nakao Shuichi, Machinaka Shota, Hidaka Fumiko, Yasuda Makoto	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Pheox- and Phebox-Aluminum Complexes: Application as Tunable Lewis Acid Catalysts in Organic Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 10792 ~ 10796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901791	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Kensuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 21
2. 論文標題 Geometrically Selective Synthesis of (E)-Enamides via Radical Allylation of Alkyl Halides with -Aminoallylic Stannanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6589 ~ 6592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b01744	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kang Kyoungmin, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 84
2. 論文標題 Regio- and Stereoselective Carboindation of Internal Alkynyl Ethers with Organosilicon or -stannane Nucleophiles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13345 ~ 13363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01505	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kang Kyoungmin, Sakamoto Kosuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of (Z) (Carbonylamino)alkenylindium through Regioselective anti Carboindation of Ynamides and Its Transformation to Multisubstituted Enamides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 4930 ~ 4934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yata Tetsuji, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 28
2. 論文標題 Carboboration Driven Generation of a Silylium Ion for Vinylic C-F Bond Functionalization by B(C6F5)3 Catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 146 ~ 151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103852	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Fei, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 143
2. 論文標題 Insertion of Diazo Esters into C-F Bonds toward Diastereoselective One-Carbon Elongation of Benzylic Fluorides: Unprecedented BF3 Catalysis with C-F Bond Cleavage and Re-formation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 20616 ~ 20621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c10517	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto, Wang Fei, Yi Junyi	4. 巻 53
2. 論文標題 Homologation of Alkyl Acetates, Alkyl Ethers, Acetals, and Ketals by Formal Insertion of Diazo Compounds into a Carbon-Carbon Bond	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 4004 ~ 4019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1523-1551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugihara Naoki, Suzuki Kensuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 143
2. 論文標題 Photoredox-Catalyzed C-F Bond Allylation of Perfluoroalkylarenes at the Benzylic Position	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9308 ~ 9313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c03760	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Fei Wang, Yoshihiro Nishimoto, Makoto Yasuda
2. 発表標題 Diastereoselective Homologation and Ring Expansion of Alkyl Halides with Diazo Esters Catalyzed by InCl ₃
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中尾 秀一、西本 能弘、安田 誠
2. 発表標題 Phebox-Al錯体のフォトレドックス触媒能の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西本 能弘、長瀬 晴夏、安田 誠
2. 発表標題 ルイス酸部位として13族元素置換基を導入したピリリウム化合物の合成と光レドックス触媒への検討
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 健介、西本 能弘、安田 誠
2. 発表標題 新規ポリルスタンタンを用いたラジカル機構によるホウ素化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 尚季、鈴木 健介、西本 能弘、安田 誠
2. 発表標題 フォトレドックス触媒を用いたパーフルオロアルキルアレーンのベンジル位選択的炭素-フッ素結合変換反応
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤江 昌樹、西本 能弘、安田 誠
2. 発表標題 超原子価ヨウ素を用いたトシロキシラクトン化におけるイオン間非共有結合性相互作用による位置選択性の制御
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢田 哲治、井上 武大、西本 能弘、安田 誠
2. 発表標題 In触媒によるアルコールをアルキル化剤としたアルケンの二官能基化を伴うヘテロ環合成反応
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西本能弘、木戸一貴、大下倉太郎、安田誠
2. 発表標題 ルイス酸/ルイス塩基共存型有機アルミニウム錯体を用いた高位置選択的環化付加反応
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiro Nishimoto, Masaki Fujie, Junki Hara and Makoto Yasuda
2. 発表標題 Synthesis of Hypervalent Iodine Reagents Bearing Cationic Heterocycles and Application to Oxidative Cyclization
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本能弘、木戸一貴、安田誠
2. 発表標題 ホスフィノ基置換 Pheox アルミニウム錯体の合成と位置選択的付加環化反応への触媒利用
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木健介、西本能弘、安田 誠
2. 発表標題 Transition-Metal-Free Radical Borylation of Organohalides with Boryl Stannanes
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中尾秀一, 西改美希, 西本能弘, 安田 誠
2. 発表標題 インジウム触媒による電子不足アルケニルエーテルと有機ケイ素求核種のカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kang Kyoungmin, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto
2. 発表標題 Anti-Carbometalation of Alkynyl Ethers Using Main-Group Metal Halides and Organosilicon Nucleophiles
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------