

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21189

研究課題名(和文) Frustrated Radical Pairの化学

研究課題名(英文) Chemistry of Frustrated Radical Pairs

研究代表者

鷹谷 絢 (Takaya, Jun)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：60401535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ素とルイス塩基性原子を併せ持つフラストレイテッドルイスペアの光反応性について広く検討した結果、ルイス塩基性部位や構造の違いにより様々な光骨格転位反応を起こし、熱的反応では不可能な不活性結合切断反応(炭素-炭素結合の切断、C-H/C-O/C-B結合の連続切断反応)を実現できることを明らかとした。これらの成果は、これまでほとんど未開拓だったフラストレイテッドルイスペアの光反応性を明らかとし、フラストレイテッドラジカルペアという、新しい反応活性種の有機合成ならびに機能性分子開発における有望性と実用性を初めて実証したものとして意義深い。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フラストレイテッドラジカルペアという新しい反応活性種の発生活法を確立し、その不活性結合変換反応における有用性を実証した本研究は、基礎有機化学、有機合成化学、機能性分子開発の各分野に新しい研究対象と分子ツールを提供したものとして大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：An unprecedented photo-promoted skeletal rearrangement reaction of phosphine-borane frustrated Lewis pairs, o-(borylaryl)phosphines, involving cleavage of an unstrained sp<sup>2</sup>C-sp<sup>3</sup>C bond is discovered. The reaction realizes an efficient synthesis of cyclic phosphonium-borate compounds. The reaction mechanism via a frustrated radical pair intermediate is proposed based on theoretical calculations. Furthermore, it was also found that o-anisyl-dimesitylborane underwent skeletal rearrangement under photoirradiation conditions to give (2-benzyl-4,6-dimethylphenyl)mesitylborinic acid after hydrolysis. Experimental studies and theoretical calculations supported that the reaction proceeded via a triplet excited state to form a spiro boracycle intermediate through C-H abstraction and radical coupling. This work sheds light on the new photoreactivity of FLPs.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成化学

### 1. 研究開始当初の背景

立体障害などの構造的制約によって酸-塩基付加体を形成することができないルイス酸-ルイス塩基対は Frustrated Lewis Pairs (FLPs) と呼ばれ、ルイス酸とルイス塩基両方の性質を活かした協働的分子変換が期待できることから、有機合成化学における有用な触媒や反応剤として広く利用されている。しかしながら、これらの反応はほとんどが熱的条件下におけるものであり、FLP の光反応性に着目した有機合成反応開発はほとんど例がない。従って、FLP の光反応性を開拓することは、新しい反応活性種の創製と有用分子変換反応の実現につながる1つのアプローチとして有望である。

### 2. 研究の目的

分子内に独立したルイス酸点とルイス塩基点をもつ分子内 FLP を光励起すれば、ルイス塩基点とルイス酸点の間で電子移動が進行し、ラジカル対が生成するのではないかと考えた。これは、近傍にありながらも構造的制約によりカップリングできないラジカル対であり、極めて高い反応性を示すものと期待した。本研究では、そのようなラジカル対を Frustrated Radical Pair と考え、その発生法・反応性・利用法の開拓に挑戦する。様々な新反応や新現象を明らかにすることで、有機化学における新しい反応活性種としての有用性を実証する。

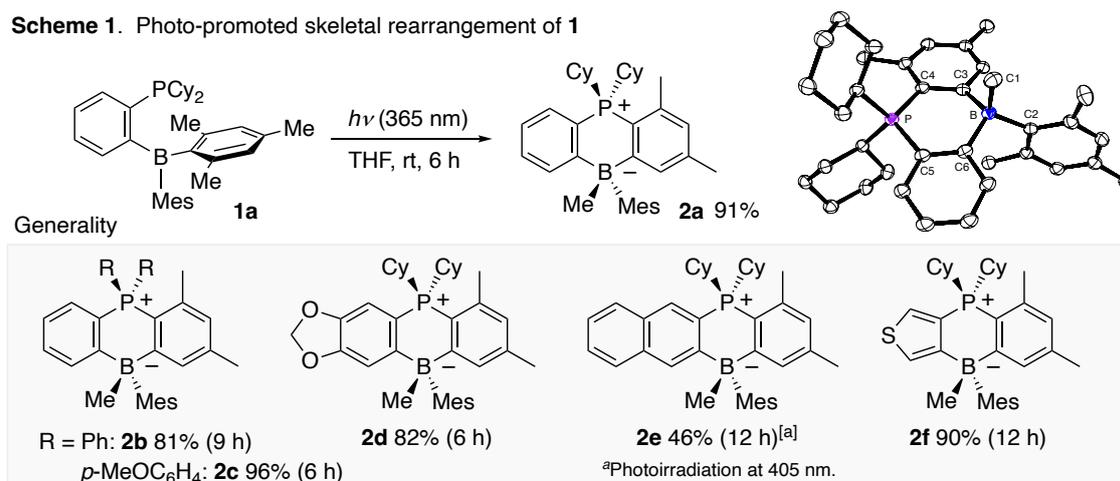
### 3. 研究の方法

FLP の適切な分子設計に基づき、①Frustrated Radical Pair 発生法の確立、②Frustrated Radical Pair を利用した不活性結合切断反応の開発、③機能性分子の創製と利用、の3つのステージに大別して研究を進める。

### 4. 研究成果

分子内 FLP として、(*o*-ジメシチルボリルフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン **1a** を用い、その光反応性を調査した。その結果、**1a** に対して 365 nm の光照射を行うと、メシチル基のオルト位  $sp^3$  炭素- $sp^2$  炭素結合にホウ素が挿入する骨格転位反応が進行し、1,4-ホスファボリン骨格をもつホスホニウム-ボラート化合物 **2a** が高収率で生成することを見出した (Scheme 1)。**2a** は空気中でも安定な双性イオン化合物であり、PTLC による単離精製が可能である。本反応は、遷移金属を用いることなく、ひずみのない不活性  $sp^2$  炭素- $sp^3$  炭素を形式的にホウ素で切断した分子変換として大変興味深い。基質一般性について検討した結果、本反応は様々なリン原子上置換基を持つ基質で円滑に進行し、対応するホスホニウム-ボラート化合物 **2** が高収率で得られることがわかった。また、ホウ素とリンのリンカー部位としては、ベンゼン環だけでなくナフタレン環やチオフェン環も適用可能である。本反応は、分子内 FLP として容易に合成できるホスフィン-ボラン **1** から、中性条件下、光照射のみで1,4-ホスファボリン化合物を簡便に合成できる新手法として合成化学的有用性が高い。

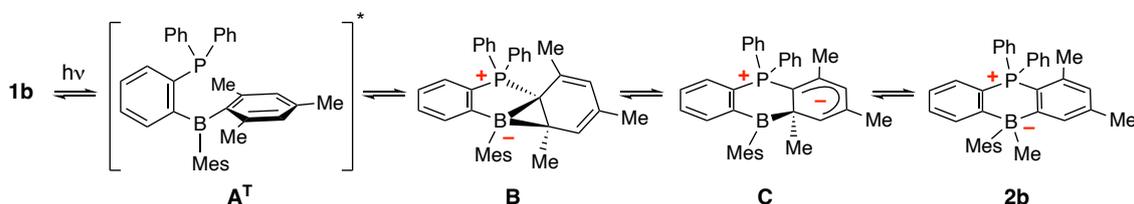
Scheme 1. Photo-promoted skeletal rearrangement of **1**



反応の反応機構について知見を得るべく、(*o*-ボリルフェニル)ジフェニルホスフィン **1b** をモデル基質として用いて DFT 計算を行った。その結果、**1b** が光励起されて生じる三重項状態 **A** が鍵活性種となり、リン原子からホウ素のイプソ位炭素への分子内環化とホウ素の転位が起こることで、ボラノルカラジエン中間体 **B** が生成することが示唆された (Scheme 2)。この三重項状態について調べると、リンとホウ素上にスピンの局在化したビラジカル様の性質を持つことが

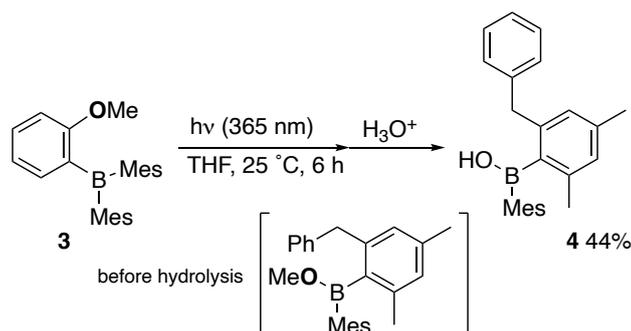
明らかとなった。すなわちこれは、当初の予想通り、FLPの光照射によってFRPが発生したことを強く示唆している。このFRPから、C-B結合の切断によりシクロヘキサジエンルアニオン中間体**C**が生じ、芳香化を駆動力とするメチル基のホウ素への転位が進行することで、生成物であるホスホニウム-ボラート**2b**が生成するものと考えられる。原料**1b**からボラノルカラジエン中間体**B**への変換は光励起を必要とする過程、**B**から生成物**2b**への変換は熱的に進行する過程であり、いずれも今回の反応条件下で十分進行しうることが確認できた。これらの結果は、分子内FLPの光反応性を初めて明らかにしたものとして大きな意義を持つ。

**Scheme 2.** Proposed reaction mechanism



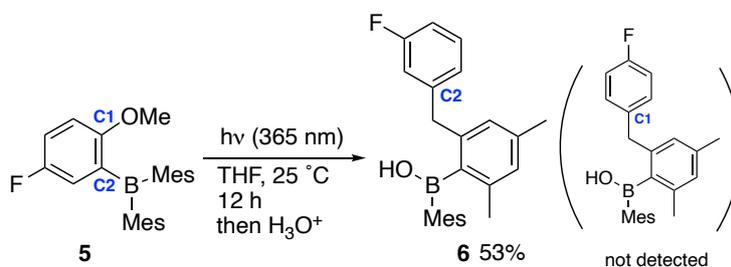
また、ルイス塩基性部位として様々なヘテロ原子をもつ分子内FLPの光反応性を調査した結果、ホウ素のオルト位にMeO基を持つエーテル体**3**に対して光照射を行うと、**2**に対応する環状オニウム-ボラート化合物は生成せず、加水分解処理後にボリン酸**4**が得られることを見出した (Scheme 3)。加水分解前には、対応するボリン酸メチルエステルが生成しているものと考えている。これは、分子内FLP**3**のホウ素上のメチル基がメシチレンのメチル基上に転位し、なおかつsp<sup>2</sup>C-O結合が切断された新しい形式の光骨格転位反応 (C-H/C-O/C-B結合切断を伴う骨格転位反応) である。

**Scheme 3.** Reaction of ambiphilic O/B compound

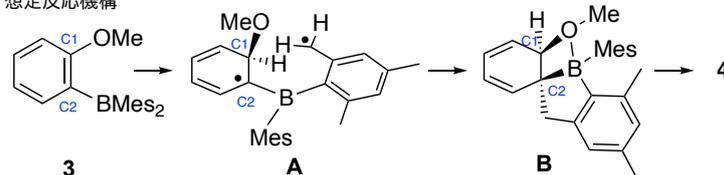


反応機構に関する知見を得るべく、メトキシ基の*p*-位にフッ素を持つエーテル体**5**を用いて反応を行ったところ、メシチレンのメチル基上に*m*-フルオロフェニル基を持つボリン酸**6**が生成することがわかった (Scheme 4)。この結果は、ホウ素が置換したイプソ位炭素C2がメシチレン基上に転位したことを示唆している。本反応の想定反応機構を以下に示す。光照射により生じたエーテル体の励起三重項

**Scheme 4.** Reaction mechanism



想定反応機構



明らかとした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 K. Hirai, Y. Homma, T. Ito, N. Iwasawa, J. Takaya*	4. 巻 -
2. 論文標題 Photo-promoted Skeletal Rearrangement of o-Anisylidimesitylborane Involving C-H/C-O/C-B Bond Cleavage	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.220106	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 Fukuda Kazuishi, Harada Takuma, Iwasawa Nobuharu, Takaya Jun	4. 巻 -
2. 論文標題 Facile Synthesis and Utilization of Bis(o-phosphinophenyl)zinc as Isolable PZnP-pincer Ligands Enabled by Boron-Zinc Double Transmetalation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT01222G	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 Takaya Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Catalysis using transition metal complexes featuring main group metal and metalloid compounds as supporting ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1964 ~ 1981
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SC04238B	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 Ito Tatsuyoshi, Iwasawa Nobuharu, Takaya Jun	4. 巻 59
2. 論文標題 Photo promoted Skeletal Rearrangement of Phosphine?Borane Frustrated Lewis Pairs Involving Cleavage of Unstrained C?C Bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11913 ~ 11917
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202004444	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9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黒木 海都, 伊藤 龍好, 岩澤 伸治, 鷹谷 絢
2. 発表標題 Ambiphilicホスフィン-ボロン化合物の光/熱による可逆な芳香環分解反応
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森田 悠斗, 伊藤 龍好, 岩澤 伸治, 鷹谷 絢
2. 発表標題 複数のケイ素配位子をもつCpレニウムヒドリド錯体の合成・構造・反応性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤巻 友樹, 岩澤 伸治, 鷹谷 絢
2. 発表標題 アリールケトンの炭素-炭素sigma-結合ホウ素化反応
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鷹谷 絢
2. 発表標題 金属複合触媒の創製と機能開拓
3. 学会等名 第48回オルガノメタリックセミナー「効率的分子変換のフロンティア」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤龍好, 平井宏典, 本間優生, 岩澤伸治, 鷹谷 絢
2. 発表標題 フラストレイテッドルイスペアの光骨格転位反応
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楊 斯騰, 小川功喜, 鷹谷 絢, 岩澤伸治
2. 発表標題 ルテニウム-パラジウム二核錯体を光触媒とするを用いた二酸化炭素の光還元反応
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤龍好, 平井宏典, 本間優生, 岩澤伸治, 鷹谷 絢
2. 発表標題 Ambiphilicホスフィン-ボラン化合物の光骨格転位反応による1,4-ホスファボリン誘導体の効率的合成
3. 学会等名 第 118 回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鷹谷 絢
2. 発表標題 金属 - 金属結合の触媒機能の開拓
3. 学会等名 オンライン公開シンポジウム -革新的触媒と反応制御の今後- (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鷹谷 絢
2. 発表標題 メタロリガンド ~どう作るか?何が出来るか?~
3. 学会等名 第126回フロンティア材料研究所学術講演会 「有機・錯体・無機材料の構造と機能」(招待講演)
4. 発表年 2020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