The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis and Application of N-Phosphine Oxide Substituted Imidazolylidenes
Author(s)	木下, 拓也
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72358
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　木下　拓也　　）	
論文題名	Synthesis and Application of *N*-Phosphine Oxide Substituted Imidazolylidenes (窒素上にホスフィンオキシドを導入した*N*-ヘテロ環状カルベンの合成と応用)

論文内容の要旨

本研究では、有機典型元素化学、および有機金属化学分野における*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) の新たな利用法の開拓を目的とし、多機能・多用途NHCという新たなコンセプトの実証と応用を行った。NHCに導入した置換基の反応性や電子的・立体的な特性を多用途に活用することを指向し、*N*-phosphine oxide substituted imidazolylidene (PoxIm) を設計・開発した。本論文は、PoxImの合成と応用に関する研究成果をまとめたものである。

第一章ではPoxImの合成法を開発し、PoxImを配位子とするニッケルカルボニル錯体を用いてPoxImの立体的・電子的性質を評価した。その結果、PoxImはカルベンのみによる単座配位子、およびカルベンとホスホリル基による二座配位子の両方として機能し、ホスホリル基の回転、および金属への配位・解離に伴いカルベン周辺の立体環境が激変する高い構造的柔軟性を有することを明らかとした。

第二章では、PoxImのカルベンとホスホリル基のルイス酸への親和性の差異を利用することで、PoxImとアルカル金属塩 (MOTf, M = Li, Na) との反応においてホスホリル基とLi^+、Na^+との間で錯形成が進行することを明らかとした。また、溶液中および固体状態におけるPoxImとMOTfの錯形成両論比を明らかとした。

第三章では、PoxImのホスホリル基の回転に伴うカルベン周辺の劇的な立体環境変化を活用し、カルベン–ボラン付加体から高活性なFrustrated Lewis Pair (FLP) の発生を熱刺激により制御する手法を開発した。本結果はルイス酸・塩基付加体からFLPの発生条件を制御した初めての例であり、高活性なFLPを取り扱うための信頼性の高い技術の確立に貢献する。また、速度論実験によりカルベン–ボラン付加体とH_2の反応の活性化パラメータを求め、FLP発生の機構を推定した。

第四章では、FLPを触媒、H_2を還元剤とするアミンの還元的アルキル化を開発した。当該の章では、第三章で開発したカルベン–ボラン付加体が室温においてアルデヒドとアミンの脱水縮合によるイミンの生成を触媒すること、およびH_2存在下、加熱条件下においてイミンの水素化を触媒することを明らかとした。しかし、アミンの還元的アルキル化の条件最適化の結果、PoxImは最適なルイス塩基ではなく、テトラヒドロフランと$B(2,6\text{-}Cl_2C_6H_3)(p\text{-}C_6F_4H)_2$から成るFLPが最適触媒となった。本反応は遷移金属を必要としない、副生成物が水のみの最も理想的なアミン合成法の一つであり、高度に官能基化されたアミンを簡便かつ効率的に合成可能な有用性が高い手法である。

以上、本研究ではPoxImを開発し、遷移金属および典型元素との錯体形成挙動と、得られた錯体の反応性を解析することで、PoxImが多機能・多用途NHCという新たな概念を実証する分子であることを明らかとした。本結果は、NHCを利用した有機合成の新たな反応設計指針を示すものであり、大きな波及効果を有する。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　木下　拓也　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	鳶巣　守
	副 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	木田　敏之
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	神戸　宣明
	副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

N-ヘテロ環状カルベン（*N*-heterocyclic carbene, NHC）は強いσドナー性を有し、また、窒素上の置換基がカルベン炭素方向に張り出すことで特徴的な反応場を構築する。これらの性質から、NHC は遷移金属錯体および典型元素化合物の配位子、さらに有機触媒として広く利用されている。これまでにアミンやホスフィンなどヘテロ元素を第二、第三のルイス塩基部位として導入した多官能基性 NHC も開発されてきたが、その用途は主として遷移金属錯体の多座配位子に限られており、導入した置換基の機能を多用途に活用した報告例は殆ど見当たらない。本論文は、有機典型元素化学、および有機金属化学分野における NHC の新たな利用法の開拓を目的とし、多機能・多用途 NHC という新たなコンセプトの実証と応用に従事したものである。NHC に導入した置換基の反応性や電子的・立体的な特性を多用途に活用することを指向し、*N*-phosphine oxide substituted imidazolylidene (PoxIm) を設計・開発している。主な成果は以下のように要約される。

(1) PoxIm の合成法を開発し、PoxIm を配位子とするニッケルカルボニル錯体を用いて PoxIm の立体的・電子的性質を評価している。PoxIm はカルベンのみによる単座配位子、およびカルベンとホスホリル基による二座配位子の両方として機能し、ホスホリル基の回転、および金属への配位・解離に伴いカルベン周辺の立体環境が激変する高い構造的柔軟性を有することを明らかとしている。また、PoxIm のカルベンとホスホリル基のルイス酸への親和性の差異を利用することで、PoxIm とアルカリ金属塩との反応においてはホスホリル基と Li^+、Na^+と間で錯形成が進行することを見出している。

(2) PoxIm のホスホリル基の回転に伴うカルベン周辺の劇的な立体環境変化を活用することで、カルベン-ボラン錯体からの熱刺激による Frustrated Lewis Pair (FLP) 発生の制御法を開発している。また、詳細な反応機構研究も行っており、FLP 発生の推定機構を明らかとしている。さらに、カルベン-ボラン錯体が水素を還元剤とするイミンの水素化を触媒することを見出している。カルベン-ボラン錯体を触媒、水素を還元剤とするアミンの還元的アルキル化への応用を図ったが、条件最適化の結果、PoxIm が最適なルイス塩基ではないことを明らかとし、他の FLP 触媒を用いることで目的の反応を開発している。

以上のように、本論文では PoxIm の合成、および PoxIm と遷移金属および典型元素との錯体形成挙動と、得られた錯体の反応性を解析することで、PoxIm が多機能・多用途 NHC という新たな概念を実証する分子であることを明らかとしている。本論文中にて得られた知見は、当該分野の応用科学研究の発展を大いに促すと期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。