



Title	Strategies to Use Frustrated Lewis Pairs Based on Conformational Isomerization of Lewis Acids or Lewis Bases
Author(s)	櫻羽, 真熙
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96030
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (櫻羽 真熙)

論文題名

Strategies to Use Frustrated Lewis Pairs Based on Conformational Isomerization of Lewis Acids or Lewis Bases (ルイス酸またはルイス塩基の立体配座変化を鍵とする高反応性ルイス酸-ルイス塩基対の活用法)

論文内容の要旨

一般的に、ルイス酸 (LA) とルイス塩基 (LB) は混合すると付加体 (classical Lewis adduct; CLA) を形成し、LAおよびLBそれぞれの反応性を失う。一方、反応部位周辺が混み合っているLAとLBはCLAを形成することが難しく、二次的な相互作用を介して、高反応性ルイス酸-ルイス塩基対 (frustrated Lewis pair; FLP) を形成しうることが知られている。FLPは水素 (H_2) や一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2) 等の小分子を活性化することが報告されている。CLAやFLPの発生はLAとLBの組み合わせ方に依存するため、単一のLA、LB対を用いてCLAとFLPの両方を発生させ、その相互変換を制御する手法の開発は挑戦的な課題である。所属研究室は窒素上にホスフィノイル基を導入した*N*-ヘテロ環状カルベン (*N*-phosphine oxide-substituted imidazolylidene; PoxIm) を開発し、PoxImと $B(C_6F_5)_3$ の反応により合成されたCLA (カルベン-ホウ素付加体) から熱刺激によりFLPが発生することを報告している。しかし、CLAからFLPが発生する反応機構の詳細は明らかにはなっていなかった。

このような背景の下、本研究ではこの反応機構の詳細を明らかにし、LBの構造変化によりFLPの発生が誘起されたことを明らかにした。さらに、LAとしてトリアリールホウ素の構造変化を精密に制御することでCLAからFLPを発生させる手法を開発し、その詳細を解明した。

まず、PoxImと $B(C_6F_5)_3$ から合成されたカルベン-ホウ素付加体から熱刺激によりFLPが発生する機構を詳細に調べた。錯体化学的手法を用いて反応の中間体を同定し、さらに速度論および理論化学計算を用いて原系から生成系へ至るまでの機構を詳細に調べた。その結果、カルベン-ホウ素付加体においてカルベンが配位したホウ素がホスフィノイル基上の酸素へと移動し、ホスフィノイル基が回転することを鍵としてFLPが発生することを明らかとした。さらに、発生したFLPはカルベンとホウ素間で水素を不均一開裂することを見出した。

次に、トリアリールホウ素 (BAR_3) の構造変化に着目し、CLAからのFLP発生を促進する新たな手法の開発と応用に取り組んだ。具体的には、CLAからFLP (もしくは遊離状態) へと変化した際に、 BAR_3 の幾何構造が四面体から平面へと変化するに着目した。すなわち、本研究では、 BAR_3 のアリール基における遠隔位置換基の分子内立体反発 (remote back strain) を活用し、LBのホウ素中心からの解離を促進することで、CLAから効率的にFLPを発生させることができると着想し、これを検証した。その結果、粗水素を用いたカルボニル化合物の触媒的水素化反応において、remote back strainがFLP触媒の反応性を精密に制御する重要な要素となることを明らかとした。

最後に、 BAR_3 におけるremote back strainを幾何学的・分光学的観点から詳細に考察した。その結果、remote back strainには遠隔位置換基の分子内立体反発だけでなく、非共有結合性相互作用も働くことを明らかとした。また、remote back strainの強弱を評価するパラメータとして、デフォルメーションエネルギー E_{DEF} が有効であることを見出した。

以上のように、本論文は、有機合成において触媒として用いられるFLPの活用の幅を広げるため、有機化学の発展に貢献する研究である。さらに、典型元素触媒系の発展、すなわち遷移金属触媒系では困難であった反応系の構築の発展にも貢献すると期待できる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (櫻羽 真熙)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	鳶巢 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	芝田 育也

論文審査の結果の要旨

一般的に、ルイス酸 (LA) とルイス塩基 (LB) は混合すると付加体 (classical Lewis adduct; CLA) を形成し、LAおよびLBそれぞれの反応性を失う。一方、反応部位周辺が混み合っているLAとLBはCLAを形成することが難しく、二次的な相互作用を介して、高反応性ルイス酸-ルイス塩基対 (frustrated Lewis pair; FLP) を形成することが知られている。FLPは水素 (H_2) や一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2) 等の小分子を活性化することが報告されている。CLAやFLPの発生はLAとLBの組み合わせ方に依存するため、単一のLA、LB対を用いてCLAとFLPの両方を発生させ、その相互変換を制御する手法の開発は挑戦的な課題である。所属研究室は窒素上にホスフィノイル基を導入したN-ヘテロ環状カルベン (N-phosphine oxide-substituted imidazolylidene; PoxIm) を開発し、PoxImと $B(C_6F_5)_3$ の反応により合成されたCLA (カルベン-ホウ素付加体) から熱刺激によりFLPが発生することを報告している。しかし、CLAからFLPが発生する反応機構の詳細は明らかにはなっていない。

このような背景の下、本研究ではこの反応機構の詳細を明らかにし、LBの構造変化によりFLPの発生が誘起されたことを明らかにしている。さらに、LAとしてトリアリールホウ素の構造変化を精密に制御することでCLAからFLPを発生させる手法を開発し、その詳細を解明している。

まず、PoxImと $B(C_6F_5)_3$ から合成されたカルベン-ホウ素付加体から熱刺激によりFLPが発生する機構を詳細に調べた。錯体化学的手法を用いて反応の中間体を同定し、さらに速度論および理論化学計算を用いて原系から生成系へ至るまでの機構を詳細に調べた。その結果、カルベン-ホウ素付加体においてカルベンが配位したホウ素がホスフィノイル基上の酸素へと移動し、ホスフィノイル基が回転することを鍵としてFLPが発生することを明らかとした。さらに、発生したFLPはカルベンとホウ素間で水素を不均一開裂することを見出した。次に、トリアリールホウ素 (BAR_3) の構造変化に着目し、CLAからのFLP発生を促進する新たな手法の開発と応用に取り組んでいる。具体的には、CLAからFLP (もしくは遊離状態) へと変化した際に、 BAR_3 の幾何構造が四面体から平面へと変化することに着目している。すなわち、本研究では、 BAR_3 のアリール基における遠隔位置換基の分子内立体反発 (remote back strain) を活用し、LBのホウ素中心からの解離を促進することで、CLAから効率的にFLPを発生させることができる着想し、これを検証している。その結果、粗水素を用いたカルボニル化合物の触媒的水素化反応において、remote back strainがFLP触媒の反応性を精密に制御する重要な要素となることを明らかとしている。

最後に、 BAR_3 におけるremote back strainを幾何学的・分光学的観点から詳細に考察している。その結果、remote back strainには遠隔位置換基の分子内立体反発だけでなく、非共有結合性相互作用も働くことを明らかと

している。また、remote back strainの強弱を評価するパラメータとして、デフォルメーションエネルギー E_{DEF} が有効であることを見出している。

以上のように、本論文は、有機合成において触媒として用いられるFLPの活用の幅を広げるため、有機化学の発展に貢献する研究である。さらに、典型元素触媒系の発展、すなわち遷移金属触媒系では困難であった反応系の構築の発展にも貢献すると期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。