

# 試験研究助成報告書

(平成29年度 助成分)

平成31年3月30日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

学習院大学

所属学部学科・所属部課室・役職

理学部化学科・教授

氏名 狩野直和



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り (中間→最終) 報告致します。

## 1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ：二酸化炭素と水素からメタノールを合成する非金属材料の開発

研究期間：平成30年3月15日～平成31年3月15日

本研究は温室効果ガスと知られている二酸化炭素を資源として活用し、燃料として利用できるメタノールへ変換することを究極の目的とした。従来、遷移金属触媒を使用する方法が模索されていたため、二酸化炭素の還元反応は錯体化学、触媒化学、工業化学の範疇であった。本研究では申請者がこれまで行ってきた有機典型元素化学の手法を取り入れ、超原子価状態にあるfrustrated Lewis pair (FLP) を独自に開発することで、遷移金属を使わずに二酸化炭素の還元を達成することに挑戦した。

## 2. 共同研究者名

氏名 所属機関・職名

なし

## 3. 成果の概要

一般的にFLPはかさ高いホスフィンとボランを組み合わせることが多いが、本研究ではFLPとしての反応性の向上を期待して、超原子価状態にある4配位リンアニオンをルイス塩基として用いることとした。超原子価4配位リンアニオンの文献報告例は少なく、Martin配位子と呼ばれる二座配位子をもつリンアニオン種と、N,O-二座配位子をもつリンアニオン種の二種類しか報告例がないため、この二種類をFLPのルイス塩基として検討を行った。初めにFLPとして利用出来るかどうかを調べるために、上記の超原子価4配位リンアニオンとトリアリールボランの組合せでアンモニアボランとの反応を行った。Martin配位子をもつリンアニオンとトリフェニルボランを組み合わせると、アンモニアボランを効率的に脱水素化できることを見出した。同様に、メチルアミンボランとジメチルアミンボランの脱水素化も行うことができ、超原子価4配位リンアニオンは適切なボランと組み合わせることで、FLPとして機能することを明らかにした。次に、同様の組合せで二酸化炭素との反応を試みたが、二酸化炭素との反応は進行しなかった。そこで、反応性の向上を期待して反応性の高いルイス酸としてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを用いたところ、5配位リン-4配位ホウ素結合をもつ化合物が得られた。この生成物は加熱により結合開裂を起こし、リンアニオンとボランを再生することが明らかになったため、加熱条件で二酸化炭素との反応を行った。その結果、リン原子とホウ素原子間に二酸化炭素が挿入した化合物が得られ、二酸化炭素を固体状の物質に変換

できることがわかった。生成物をアルゴン雰囲気下、溶液中で加熱すると二酸化炭素ガスが放出され、リン-ホウ素結合化合物が再生することを見出した。また、類似構造をもつ5配位リン置換のエステルはLiAlH<sub>4</sub>によるヒドリド還元が進行しないことがわかり、反応性がとても低いことがわかった。以上のような二酸化炭素の反応性は累積型二重結合化合物に特徴的な反応性ではないかと期待して、5配位リン-4配位ホウ素結合化合物と二硫化炭素との加熱条件での同様の反応を試みたが、反応は進行しなかった。この結果は、炭素-硫黄結合の分極が十分ではないことが原因であると考えられ、二酸化炭素の場合における炭素-酸素結合の分極の重要性が明らかとなった。次に、縮環型骨格に組み込まれた新たなFLPの開発に取り組んだ。通常のFLPではルイス塩基となるリン原子とルイス酸となるホウ素原子が結合を作らないが、リンとホウ素が結合して縮環骨格の橋頭位に位置するまったく新しい化合物を合成した。この合成にはリン原子からホウ素原子へと酸素原子が転位する二重環拡大反応を利用した。X線結晶構造解析により構造を決定して、リン原子が三角錐構造を、ホウ素原子が平面三配位構造をとっていることがわかった。また、この化合物は空気中で極めて不安定であり、リンとホウ素それぞれがルイス塩基とルイス酸として高い反応性を示すことが期待されたので、反応性の検討を行った。このリン-ホウ素結合化合物がFLPとしての性質を示す必要条件の一つとなるルイス塩基性を明らかにするために、銀トリフラートとの反応を試みた。しかし、溶媒として用いたTHFの重合反応が進行した。この結果は、得られたカチオン性銀錯体のルイス酸性が極めて高いことを示唆している。また、塩化金(I)-ジメチルスルフィド錯体を反応させたところリン原子が金に配位した錯体が生成し、リン部分がホスフィンとしてのルイス塩基性を示すことが明らかになった。一方、この化合物のホウ素部分のボロン酸エステルとしてのルイス酸性について検討を行ったところ、興味深い反応性が見いだされた。ジメチルアミノピリジンを作用させるとピリジン窒素がホウ素原子に配位した錯体が得られた。また、クラウンエーテル存在下でフッ化カリウムを反応させると、フッ化物イオンがホウ素原子に結合した錯体が得られた。このような反応性はリン置換ボロン酸エステルがルイス酸性を示すことを示すものである。得られた生成物はX線結晶構造解析により構造を明らかにすることができた。つまり、結合を形成しているリン原子とホウ素原子がそれぞれルイス塩基とルイス酸としての性質を保持していることを示しており、興味深い。また、このうちのフッ化カリウムとの付加体に対して塩化金(I)-ジメチルスルフィド錯体を反応させると、ホウ素原子へのフッ化物イオンの配位はそのまま、リン原子がホスフィン配位子として金原子に配位した錯体が得られた。生成物の構造はX線結晶構造解析により決定しており、隣接するリンとホウ素が配位部位として機能していることを明らかにしている。このように、結合を形成するリン原子とホウ素原子がそれぞれルイス塩基性とルイス酸性を保持していることが明らかとなった。このような化合物は従来とは違う骨格を持つFLPとしての利用が期待できる。今後は得られた化合物をFLPとして利用して、二酸化炭素等の小分子の活性化と変換に利用する予定である。

## 4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

平成30年12月13日, 第45回有機典型元素化学討論会, 「高配位状態にある典型元素間の結合の構築」  
狩野直和 (特別講演)

Naokazu Kano, Nathan J. O'Brien, Moeri Funatsuki, Taichi Hirayama, Tatsuya Morofuji, "Reversible Insertion of carbon dioxide into the phosphorus-boron bond of a phosphoranylborate", to be submitted.