

Frustrated Lewis Pairs の光反応性を利用したアルケンのオンデマンド活性化

(Science Tokyo¹・阪大院基礎工²) ○柳 大輝¹・鷹谷 絢²

On-demand activation of alkenes utilizing photoreactivity of Frustrated Lewis Pairs

(¹ Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo, ² Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Taiki Yanagi,¹ Jun Takaya²

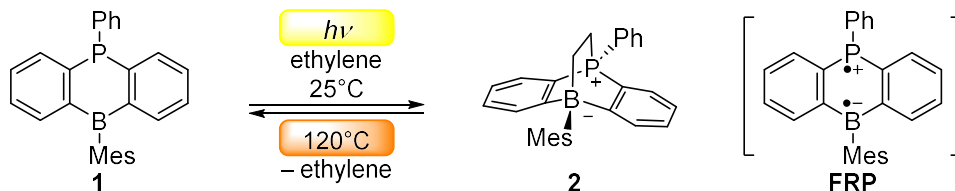
Frustrated Lewis Pairs (FLPs) are widely utilized for activation of small molecules such as H₂ and CO₂ though reversible formation of FLP-small molecule adducts. However, the corresponding reactions with alkenes, in particular ethylene, have rarely been reported due to low reactivity of alkenes and high thermal stability of the FLP-alkene adducts once formed.

In this work, we achieved activation of alkenes with a 1,4-phosphaborin derivative **1** as a photoreactive FLP, which generates a biradical intermediate (Frustrated Radical Pairs, FRPs) upon photoirradiation and forms a thermodynamically less stable FLP-alkene adduct than reactants. This reaction enables on-demand capture and release of alkenes with light/heat, realizing a new FLPs system for small molecule activation.

Keywords : Frustrated Lewis Pairs; Boron; Phosphorus; Photoreaction

Frustrated Lewis Pairs (FLPs) は水素や二酸化炭素などの小分子と可逆に付加体を形成することで、有機合成化学的に有用な反応剤や触媒として広く利用されている。しかし、化学工業原料として重要なエチレンとの反応例は限られている¹⁾。これは、エチレンの反応性が低いことに加え、生成した FLP-エチレン付加体が熱力学的に安定であり、逆反応が進行しないことに起因する。

今回我々は、FLPs の光励起により生じるビラジカル中間体 (Frustrated Radical Pairs, FRPs)²⁾ を利用することで、可視光照射条件下でエチレンを捕捉し、加熱条件下でエチレンを放出する、エチレンのオンデマンド活性化を実現することに初めて成功した。すなわち、1,4-phosphaborin 骨格をもつ FLP **1**³⁾ に対し、1 気圧のエチレン雰囲気下で可視光を照射すると、ホスホニウム-ボラート **2** が生成することを見出した。さらに、この付加体 **2** を暗所下で 120℃に加熱するとエチレンを放出し、定量的に FLP **1** が再生することも明らかとした。また、本反応はエチレン以外のアルケンに対しても適用可能であった。これは、熱力学支配的な従来の FLPs の反応系とは異なり、光と熱を化学的刺激とする FLPs の新しい反応制御を実現したものとして意義深い。



1) Stephan, D. W.; *et. al. Organometallics*. **2013**, 32, 6759. 2) a) Ito, T.; Iwasawa, N.; Takaya, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 11913. b) Kuroki, K.; Ito, T.; Takaya, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e2023129. 3) Agou, T.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 4347.