

称号及び氏名 博士(理学) 浦 里華子

学位授与の日付 2022 年 3 月 31 日

論文名 Studies on Chemistry of Diphosphenes Bearing 1,1'-Binaphthyl
Groups: Synthesis, Complexation, and Catalytic Activities
(1,1'-ビナフチル骨格を有するジホスフェンの合成、錯形成反応、
触媒活性に関する研究)

論文審査委員	主査	神川 憲
	副査	麻田 俊雄
	副査	大橋 理人
	副査	松坂 裕之

論文要旨

Studies on Chemistry of Diphosphenes Bearing 1,1'-Binaphthyl Groups: Synthesis, Complexation, and Catalytic Activities

1,1'-ビナフチル骨格を有するジホスフェンの
合成、錯形成反応、触媒活性に関する研究

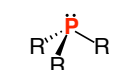
浦 里華子

論文概要

遷移金属錯体を用いた触媒的有機合成反応において、配位子の選択は反応性、位置および立体選択性を制御する上で極めて重要である。最もよく用いられる配位子の一つとして、 σ 供与性の高いホスフィンが挙げられる(Figure 1)。一方、有機リン化合物においてはホスフィン以外にも、リン-炭素原子間、あるいはリン-リン原子間に多重結合を有する低配位子リン化合物が知られている。

Figure 1.

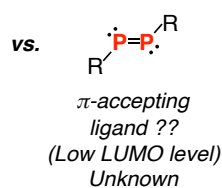
Phosphine



σ -donating
ligand

Well-Known

Diphosphene



リン原子間二重結合を有するジホスフェンは、1981 年に吉藤らによって、かさ高い置換基である Mes*基(Mes*=2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)を導入することで初めて安定な化合物として単離された。それ以来、合成や反応性に関する基礎化学的な研究が精力的に行われてきた。これまでの研究より、ジホスフェンは小さい HOMO-LUMO ギャップと π^* 軌道に由来する低い LUMO を持つことが明らかにされている。低い LUMO を有するジホスフェンの特徴を活用することによって、高い電子受容性を示す配位子として触媒反応を促進することが期待できる。申請者は、不斉触媒反応への展開も念頭におき、軸不斉のビナフチル基を有するジホスフェン配位子の合成、その性質の解明、ジホスフェン配位子を用いた錯形成反応および触媒反応への応用に関する研究を行った。以下にその詳細を述べる。

1. 1,1'-ビナフチル置換ジホスフェン 1 の合成及びその性質の解明

軸不斉ビナフチル置換ジホスフェン **1** を既知のジホスフェンの合成法を参考にして、ホスフィン **2** をモノリチオ化したのち、Mes*基を有するジクロロホスフィンと DBU を段階的に加えることによって 54%の収率で黄色結晶として合成した(Scheme 1)。また、光学活性体については、ホスフィン **2** の前駆体である

ホスファイト **3** を光学分割した後、ラセミ体のジホスフェン **1** と同様の方法を用いて合成した。X 線構造解析より、ジホスフェン **1** のラセミ体及び光学活性体の構造の詳細を明らかにした (Figure 2)。リン原子間結合長はラセミ体では 2.0325(6) Å、(S)体では 2.0351(7) Å、CPP 結合角は 97.72(6)°-103.07(4)° であった。これらの値は、これまでに報告されている Mes*基を有するジホスフェンと同程度であった。

Scheme 1.

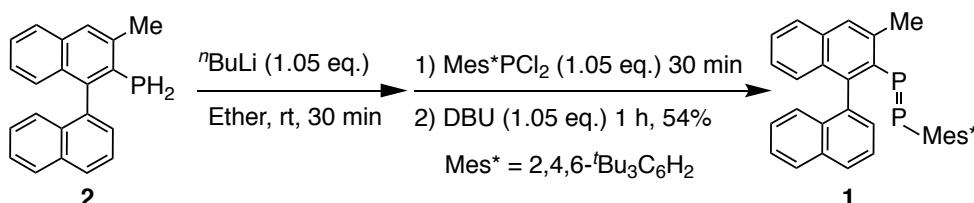
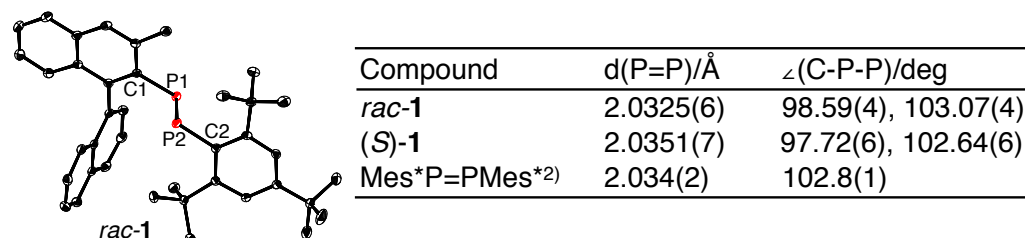
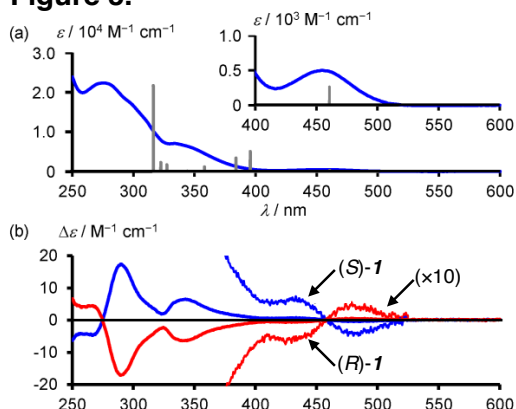


Figure 2.



ジホスフェン **1** の性質を解明するため、ヘキサン溶液中における UV-vis 及び CD スペクトルを測定した。その結果、455, 334, 275 nm に極大を有するスペクトルを与えた(Figure 3a)。455 nm の吸収はジホスフェンに由来する禁制の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移、334 nm の吸収は許容な $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移であると考えられる。また、エナンチオマーの CD スペクトルは互いに鏡像関係にあった。(S)-**1** において、460-520 nm と 275 nm 以下で負のコットン効果、275-460 nm では正のコットン効果が観測された(Figure 3b)。理論計算によるシミュレーションを行った結果、C(Naph)-P 結合まわりの回転異性体の混合物であることがわかった。これは、光学活性なジホスフェンの合成およびその特性の解明を行った初めての例である。

Figure 3.

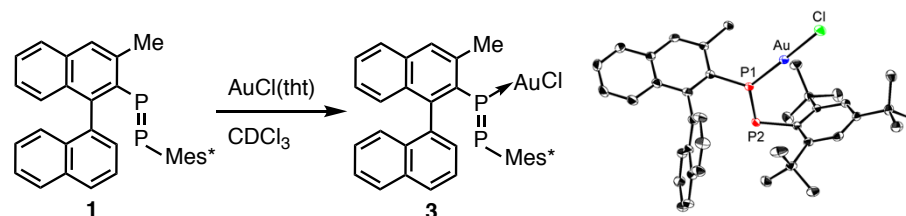


2. ジホスフェン-金(I)錯体 **3** の合成と分子内ヒドロアリール化反応への応用

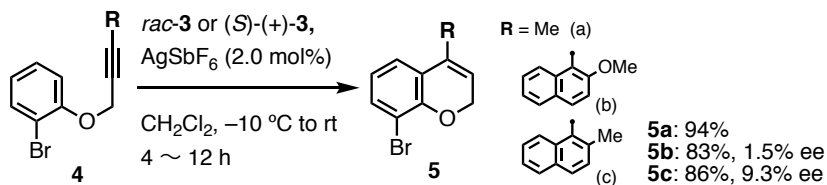
π 酸性を有する金錯体はアルキンの活性化ができることから、様々な触媒的変換

反応が知られている。電子受容性のジホスフェンと組み合わせると、金(I)の π 酸性が高められるため、より高活性な触媒反応の実現が期待される。そこで、**1** を配位子にもつ金(I)錯体の合成を検討した。重クロロホルム溶媒中、**1** に 1 当量のクロロ(テトラヒドロチオフェン)金(I)を加えたところ、錯体 **3** が定量的に得られた(Scheme 2)。X 線構造解析から立体的にかさの低いビナフチル基側のリン原子が金原子に η^1 配位していることがわかった。

続いて、得られた金(I)錯体 **3** を触媒としてアリールブチニルエーテル **4a** の分子内ヒドロアリール化反応を検討したところ、対応するベンゾピラン誘導体 **5a** を高収率で与えることがわかった(Scheme 3)。さらに、不斉ジホスフェン配位子をもつ金錯体を用いて、基質 **4b,c** のアトロプ選択的分子内ヒドロアリール化反応を行ったところ、低い値ではあるもののエナンチオ選択性が発現した。これはジホスフェンが遷移金属触媒反応の配位子として有用であることを示した最初の例である。



Scheme 2.



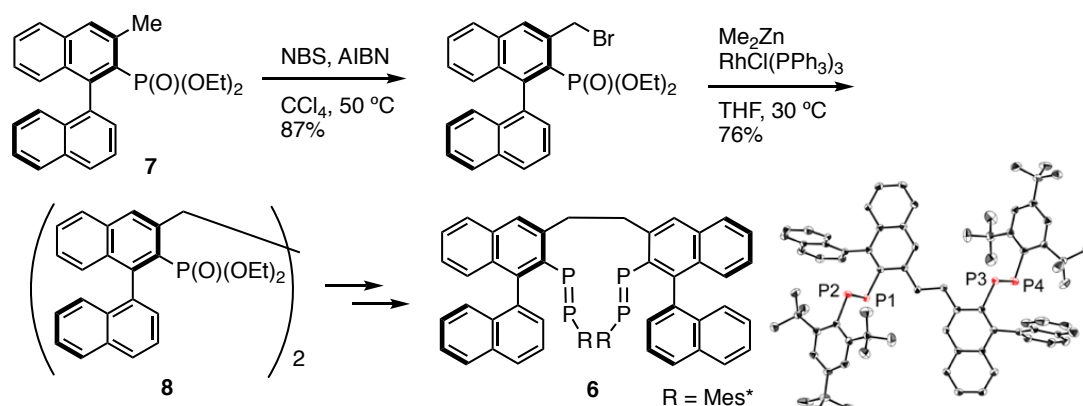
Scheme 3.

3. ビスジホスフェン **6** の合成とパラジウム(II)との錯形成反応

単座ビナフチル置換ジホスフェン配位子 **1** を用いると、金(I)錯体の合成およびヒドロアリール化への応用が可能であることを見出した。しかしながら、遷移金属触媒反応で広く用いられるパラジウムやロジウムなどの他の遷移金属元素との錯形成反応では対応する錯体を得ることができなかった。そこで、金属元素に対する配位能およびキラル環境の改善を目指して、二座ジホスフェン配位子 **6** の合成を行うこととした。

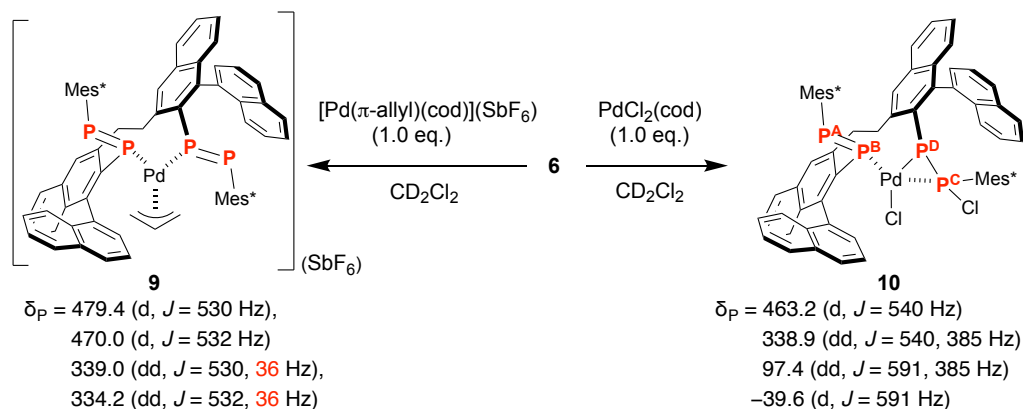
ジホスフェン **1** の中間体である、光学活性なホスファイト **7** に対して、ベンジル位の臭素化、ウィルキンソン触媒を用いたホモカップリング反応を行うことにより、ビナフチル基の 3 位をエチレン架橋させたホスファイト誘導体 **8** を得た(Scheme 4)。その後、既知の方法を用いてビスジホスフェン **6** へと変換した。化合物 **6** は各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析よりその構造を明らかに

した。



Scheme 4.

続いて、ジホスフェン **6** と Pd(II) との錯形成反応を検討した(Scheme 5)。重ジクロロメタン溶媒中、**6** と $[\text{Pd}(\pi\text{-allyl})(\text{cod})](\text{SbF}_6)$ との錯形成反応を検討したところ錯体 **9** が得られ、 ^{31}P NMR スペクトルにおいて、4 種類のピークが観測された。化学シフト値およびカップリングコンスタントが金錯体 **3** と類似していたことから、二つのジホスフェン部位がパラジウムに η^1 配位した錯体 **9** であることが示唆された。一方、**6** と $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ との錯形成反応では錯体 **10** が得られた。4 種類のピークの化学シフト値が大きく異なることから、二種類のジホスフェン部位の配位様式が異なる錯体であることが示唆された。リン原子間に多重結合性を示す錯体を考慮した結果、パラジウム上の一方の塩素がジホスフェンのリン上へと転位した錯体であることが示唆された。錯体 **10** の異性体間の安定性の比較、 ^{31}P NMR の化学シフト値、塩素の転位の機構により、化合物 **10** が得られていることを明らかにした。塩素の転位は、ジホスフェンの優れた電子受容性を反映した特異な結果であると考えられる。本結果は、ジホスフェン配位子を有する 2 価パラジウム錯体の最初の例である。



Scheme 5.

[雑誌論文]

(1)

“1,1’-Binaphthyl-substituted Diphosphene: Synthesis, Structures, and Chiral Optical Properties”

Akihiro Tsurusaki, Rikako Ura, Ken Kamikawa,

Dalton Trans, **2018**, 47, 4437-4441.

(2)

“A Gold(I) Complex with a 1,1’-Binaphthyl-substituted Diphosphene: Synthesis, Structure, and Catalytic Application to Intramolecular Hydroarylation Reactions”

Akihiro Tsurusaki, Rikako Ura, Ken Kamikawa,

Organometallics, **2020**, 39, 87-92.

(3)

“Palladium(II) Complexes of Bis(diphosphene) with the Different Coordination Behavior”

Rikako Ura, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa,

Dalton Trans, **2022**, 51, 2943-2952.

学位論文審査結果の要旨

遷移金属錯体を用いた触媒的有機合成反応において、配位子の選択は反応性、位置および立体選択性を制御する上で極めて重要である。一般的なホスフィン配位子と比較して、低配位リン化合物を配位子として活用する研究は限定的であり、ジホスフェン(リンーリン二重結合化合物の総称)を用いた例はこれまでに知られていなかった。本論文では、軸不斉を有するビナフチル基を有するジホスフェンを開発するとともに、その構造、性質、錯形成挙動、触媒活性を明らかにした。論文の内容は以下の通りである。

- (1) ビナフチル置換ジホスフェンの合成に成功し、X線結晶構造解析および各種分光測定により構造と性質を明らかにした。特に、CDスペクトルにおいて、長波長領域の吸収の正負が反転する挙動が見られた。理論計算により、室温中におけるC(Naph)-P結合まわりの回転がスペクトルに変化をもたらすことを明らかにした。本化合物は、光学活性なジホスフェンの初めての例である。
- (2) 得られたジホスフェンを用いて、錯形成および遷移金属触媒反応へと展開した。ジホスフェン-金(I)錯体を合成し、立体的にかさの低いビナフチル基側のリン原子が金原子に η^1 配位していることを明らかにした。また、金(I)錯体を触媒とする分子内ヒドロアリール化反応を検討し、高収率で環化生成物を与えるとともに、不斉ジホスフェン配位子を用いた場合にはアトロプ選択的に反応が進行することも見出した。本結果は、ジホスフェンが遷移金属触媒反応の配位子として活用できることを示した初めての例である。
- (3) 二座配位子であるエチレン架橋ビスジホスフェンを新たに開発し、パラジウム(II)錯体との錯形成反応を検討した。パラジウム(II)種によって、 η^1/η^1 -ビスジホスフェン錯体および η^1 -ジホスフェン/ η^2 -ホスファニルホスフィド錯体が得られることを見出した。特に後者では、パラジウム上の塩素がリンへと転位する挙動が見られた。理論計算を用いて、転位機構および錯体の結合様式も明らかにした。電子受容性ジホスフェンが、特異な錯形成を示す結果である。

以上のように本論文では、世界に先駆けて新たなジホスフェン配位子を開発し、その構造、性質、錯形成および触媒活性を明らかにしている。本成果は、典型元素化学・有機金属化学の観点からも大いに有意義であり、学位論文審査委員会では本成果が学位論文として十分な内容を有しているものと判断した。

学位論文審査委員会

委員長 神川 憲
麻田 俊雄
大橋 理人
松坂 裕之