



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Phosphine-Branched Polystyrenes and Their Applications to Transition-Metal Catalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	原田, 友哉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12326号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61843
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Tomoya_Harada_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

氏名 原 田 友 哉

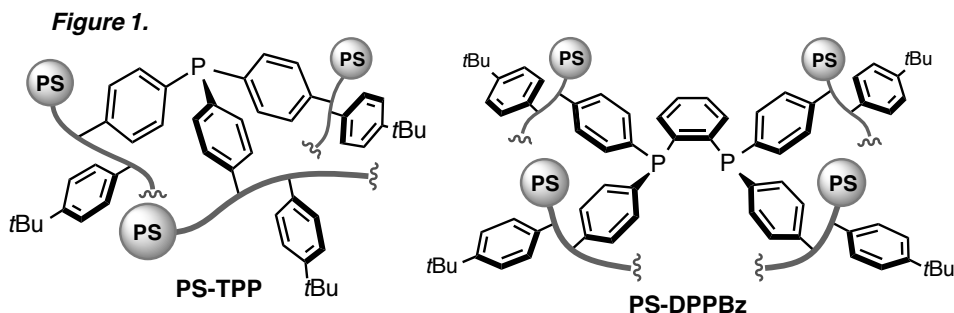
学 位 論 文 題 名

Development of Phosphine-Branched Polystyrenes and Their Applications to Transition-Metal Catalysis

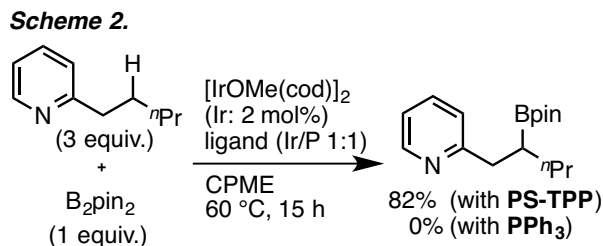
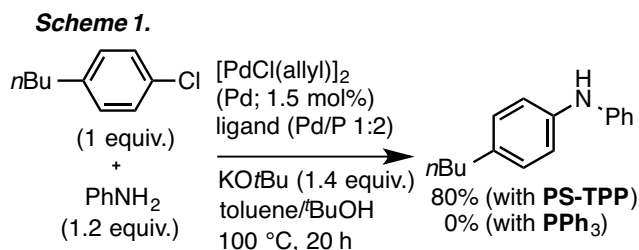
(ポリスチレン多点架橋型ホスフィン配位子の開発と遷移金属触媒反応への応用)

ポリスチレン担持ホスフィン遷移金属触媒を回収・再利用可能にする固相担持配位子のひとつである。これらはポリスチレン担体の化学安定性と入手容易性に加え、ホスフィンユニットの構造多様性などの利点から、工業スケールでの有機合成への応用が期待される。しかし、これらの多くは担体主鎖と金属中心との立体反発等により、対応する均一系触媒と比較して活性や選択性が低下する問題がある。このような背景から、申請者はより高活性な遷移金属触媒系の開発に向け、ポリスチレン担体を活用した金属中心の配位数制御という観点に着目した。

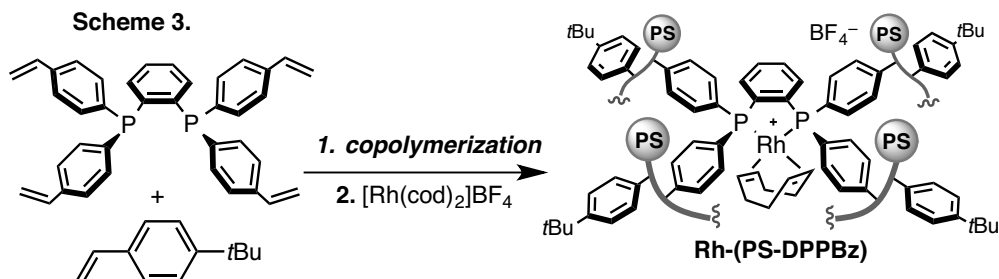
申請者はポリスチレンに架橋担持したホスフィン配位子(PS-TPP および PS-DPPBz, Figure 1.)を新規に開発し、これらが高活性遷移金属化学種の創成に有効な配位子であることを見いだした。本研究は、配位中心を架橋点に配置することで、金属中心がポリマー内で空間的に孤立化し、配位数の制御が可能となるという原理に基づいている。本論文は、ポリマー担持ホスフィンに関する一般論と応用例に関する序論と、本研究の成果を記した以下の4つの章から構成される。



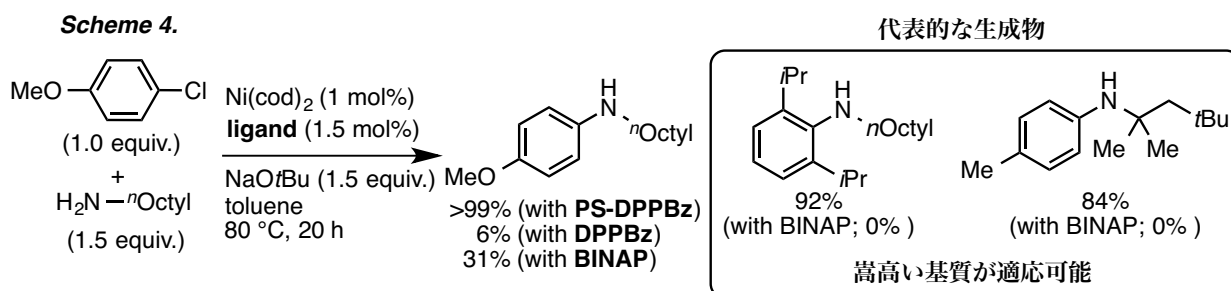
第一章では、三点架橋型トリアリールホスフィン配位子 PS-TPP の合成と物性評価、およびその遷移金属触媒反応への応用について述べている。3つのビニル基を持つトリアリールホスフィンを架橋剤とし、スチレンモノマーによるラジカル共重合により、ポリスチレン担持ホスフィン PS-TPP を不溶性ビーズ状固体として得た。PS-TPP はパラジウム触媒を用いた塩化アリール類のクロスカップリング反応、さらにイリジウムまたはロジウム触媒による C(sp³)-H 結合直接ホウ素化反応に高い配位子性能を示した(Scheme 1, 2)。いずれの反応においても均一系トリフェニルホスフィンでは進行せず、配位子の3点架橋が高活性発現に重要であることがわかった。



第二章では、四点架橋型ビスホスフィン配位子の開発とその遷移金属に対する錯化挙動に関して述べている。配位子設計にあたり、申請者は金属に対し剛直なシス型キレート配位が可能である 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン(DPPBz)骨格が金属中心の空間的孤立化に有効であると考えた。そこで4つのビニル基を有する DPPBz をスチレンモノマーと共重合し、新規固相担持ビスホスフィン PS-DPPBz を合成した(Scheme 3)。Rh(I)との錯化挙動解析により、PS-DPPBz はビスホスフィン-金属 1:1 型錯体を選択的に形成していることが分かった。



第三章では、PS-DPPBz の遷移金属触媒への応用として、ニッケル触媒を用いた塩化アリール類と第一級アルキルアミンとのクロスカップリング反応に関して述べている。本反応は BINAP が有効であり、Ni-ビスホスフィン 1:1 型錯体が活性種であることが知られている。しかし電子供与基を持つ塩化アリール類に対しては制限があった。これに対し 4-クロロアニソールを基質とした反応に PS-DPPBz を適用した際、BINAP に比べて優れた配位子性能を示した (Scheme 4)。対応する均一系配位子 DPPBz では収率が低下することから、本反応においてビスホスフィンの四点架橋が高い触媒活性の発現に重要であることが分かった。さらに本触媒系は、従来の均一系配位子では困難であった嵩高い置換基を有する塩化アリール、第一級アミンにも適応可能である。



第四章では、Ni-PS-DPPBz 触媒系によるフェノール誘導体を用いた 1,3-アゾール類の C-H アリール化反応について述べている。本反応は嵩高く電子豊富なビスホスフィン配位子 DCYPE が特異的に有効であることが既に知られている。ベンズオキサゾールとナフトール誘導体との反応において PS-DPPBz を適用したところ、劇的な担持効果がみられた (Scheme 5.)。本反応は、DCYPE よりも電子供与能および立体的嵩高さの乏しいトリアリール型ホスフィン配位子でも反応が進行する点において興味深い。

