



Title	Development of Caged Phosphine Ligands for Transition Metal Catalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小西, 菖太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13276号
Issue Date	2018-06-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71326
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shota_Konishi_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 小西 菖太

学 位 論 文 題 名

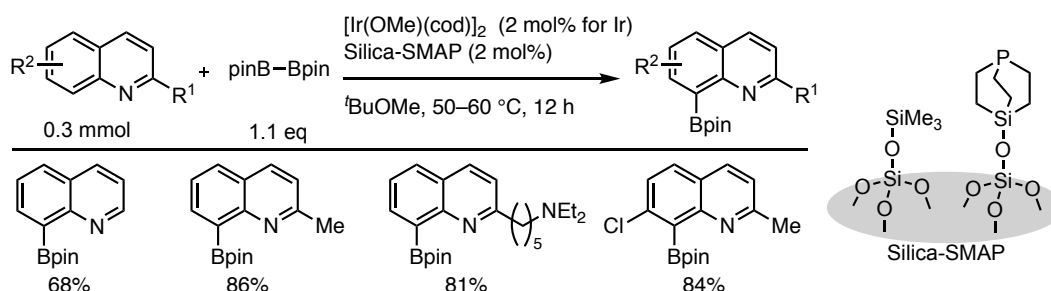
Development of Caged Phosphine Ligands for Transition Metal Catalysis

(遷移金属錯体触媒に用いるかご型ホスフィン配位子の開発)

三級ホスフィン遷移金属錯体の最も一般的な配位子の一つであり、その構造修飾に基づく金属錯体の電子的・立体的環境の制御は高活性触媒の開発に重要である。なかでも、ビスクロ骨格の橋頭位にリン原子を有するかご型ホスフィン配位子は、配座の自由度が制限されるため、リン原子周囲に剛直な立体環境を構築できる。また、リン原子の配位方向が規定できる特徴を有する。本研究では、かご型ホスフィン配位子の特徴に基づく遷移金属錯体触媒反応の開発および新規かご型ホスフィン配位子の設計合成とその触媒利用に取り組んだ。本論文は緒言と以下の三章から構成される。

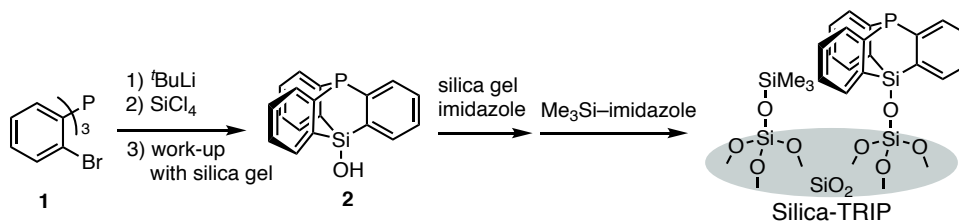
第一章では、シリカゲル表面に固定したかご型ホスフィン **Silica-SMAP** を配位子とするイリジウム錯体触媒を用いた、キノリン誘導体の位置選択的な C-H 結合直接ホウ素化反応について述べている。**Silica-SMAP** と $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ から調製した固定化 Ir 触媒存在下、*t*-BuOMe 中、キノリン誘導体にビスピナコラートジボロンを作用させると、対応する C-8 位ホウ素化体が収率良く得られた (式 1)。**Silica-SMAP** は各配位サイトがシリカゲル上に孤立して存在するため金属と 1:1 型錯体を選択的に形成できる。そのため、芳香族 C-H ホウ素化反応で広く用いられる窒素系二座配位子と比較すると金属上に占める配位座は一つ少なく、キノリン環上窒素原子の Ir への配位と続く近接するキノリン C-8 位での C-H 結合の切断が起これと考えられる。

式 1. **Silica-SMAP**-Ir 触媒を用いる C-8 位選択的 C-H ホウ素化反応



第二章では 3 重ベンゾ縮環構造を有するシリカ担持かご型ホスフィン配位子 **Silica-TRIP** の合成、反応性と触媒反応への応用について述べている。Tris(2-bromophenyl)phosphine (**1**) を *t*BuLi によりトリリチオ化し、続く四塩化ケイ素との反応により、シラノール **2** を合成した。これをイミダゾール存在下シリカゲルと反応させることで **Silica-TRIP** を合成した (式 2)。 ^{31}P CP/MAS NMR 測定により Pd(II) 錯体に対する錯化挙動の解析を行った。その結果、**Silica-TRIP** は金属との 1:1 型錯体を選択的に形成できることが明らかとなった。この特性から、本配位子が塩化アリールの Pd 触媒鈴木-宮浦カップリングに対して有効であることを見出した。

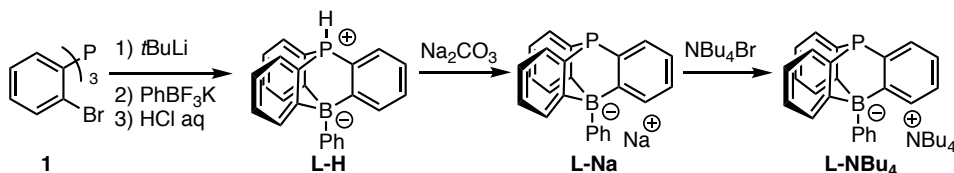
式2. Silica-TRIP の合成



第三章では、ボレート部位を有するかご型ホスフィンの設計・合成とその反応性について述べている。本配位子はボレート部位がかご型骨格の橋頭位にあり、負電荷を有する。これにより電子供与能の向上が期待される。またアニオン性配位子は双性イオン錯体を形成することが知られ、中性配位子とは異なる反応性が期待できる。

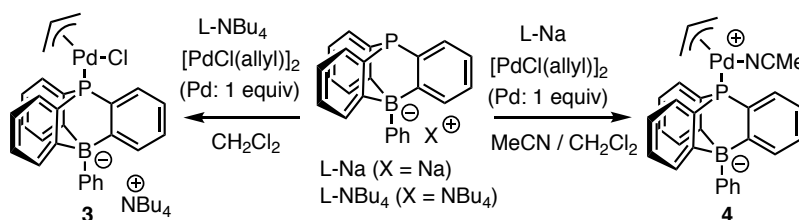
Tris(2-bromophenyl)phosphine (**1**)を *t*BuLi によりトリリチオ化し、続く PhBF_3K を反応させ、塩酸で後処理することでリン原子がプロトン化された **L-H** が得られた。これを炭酸ナトリウムにより脱プロトン化するとアニオン性ホスフィン **L-Na** が得られた。さらに NBu_4Br との塩交換により **L-NBu₄** を合成した (式3)。

式3. ボレートホスフィン配位子の合成



合成したボレート含有かご型トリアリールホスフィン **L-NBu₄** および **L-Na** と $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ を反応させたところ、配位子の対カチオンによって異なる錯体を得られた (式4)。すなわち、テトラブチルアンモニウムイオンを有する **L-NBu₄** ではホスフィン部位が配位したアニオン性錯体 **1** を与えた。一方でナトリウムイオンを有する **L-Na** を反応させると塩交換により NaCl が脱離した双性イオン錯体 **2** を与えた。

式4. L-NBu₄ および L-Na を用いたパラジウム錯体の合成



ボレート部位の導入により高電子供与能の付与や静電反発によるモノホスフィン金属種の形成の促進が期待できることから、**L-Na** および **L-NBu₄** を塩化アリールの Pd 触媒鈴木-宮浦カップリングに適用した。1-Butyl-4-chloro-benzene と $\text{PhB}(\text{OH})_2$ の反応が DMF 中 60°C で反応が進行し、カップリング体を高収率で与えた。一方、類似の骨格を有する含ケイ素かご型配位子 **Ph-TRIP** や非かご型ボレートホスフィン **L1** では反応がほとんど進行しない。かご型ボレート部位の効果は明白である。

式5. L-Na および L-NBu₄ を用いた塩化アリールの Pd 触媒鈴木-宮浦カップリング反応

