

学位論文題名

Studies on Novel Phosphine Complexes Bearing
Calix [4] arene Moiety(カリックス [4] アレーン部位を有する
新規ホスフィン錯体に関する研究)

学位論文内容の要旨

フェノール-ホルムアルデヒド縮合反応によって得られる環状オリゴマー“カリックスアレーン”は芳香環で囲まれた疎水性空洞を有し、いわゆる超分子相互作用による特異な包接挙動を示すことから新しいホスト分子として注目されている。そこでカリックスアレーン部位を有する遷移金属錯体を創出することにより、特殊な反応場としての利用が期待できる空洞を反応中心となる金属原子の近傍に固定できるため、従来には無い画期的な触媒反応の発現が予期される。申請者は、以下に示すカリックス[4]アレーン部位を有する新規ホスフィン配位子の設計・合成を行い、それらの構造をX線構造解析、NMR、分子軌道計算などを用いて明らかにした。さらに、それらの後周期遷移金属に対する錯形成能を検討し、得られた錯体の構造ならびに溶液中での動的挙動を解明した。

1. テトラキス(ジフェニルホスフィノ)カリックス[4]アレーン テトラメチルエーテルの固体状態および溶液中での構造

下部リムにメチル基を結合させたカリックス[4]アレーンの上部リム4箇所全てにジフェニルホスフィノ基を導入した新規ホスフィン(1)を合成し、その固体状態および溶液中での構造を明らかにした。X線構造解析(Figure 1)、固体NMR測定の結果から、1は固体状態では対称要素を持たない C_1 対称構造であった。一方、溶液中-20度では鏡面を有する C_s 対称構造であることが 1H 、 ^{13}C および ^{31}P NMRスペクトルにより判明した。両状態においてもそのカリックス[4]アレーン部位は、4種類の可能な配座異性体の内1つの芳香環が反転したpartial cone配座を有していることが明らかとなった。さらに温度可変 ^{31}P NMRならびに ^{31}P EXSY測定の結果から、溶液中において環反転による分子内異性化が起きていることを明確にした。その温度可変 ^{31}P NMRの各温度における反転異性速度をシミュレーションにより見積もった後、得られた速度を用いEyringプロットにより活性化パラメーターを算出した($\Delta H^\ddagger = 49 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -42 \pm 2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。ab initio分子軌道

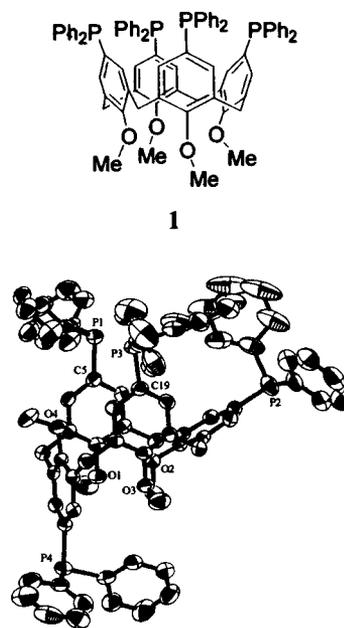
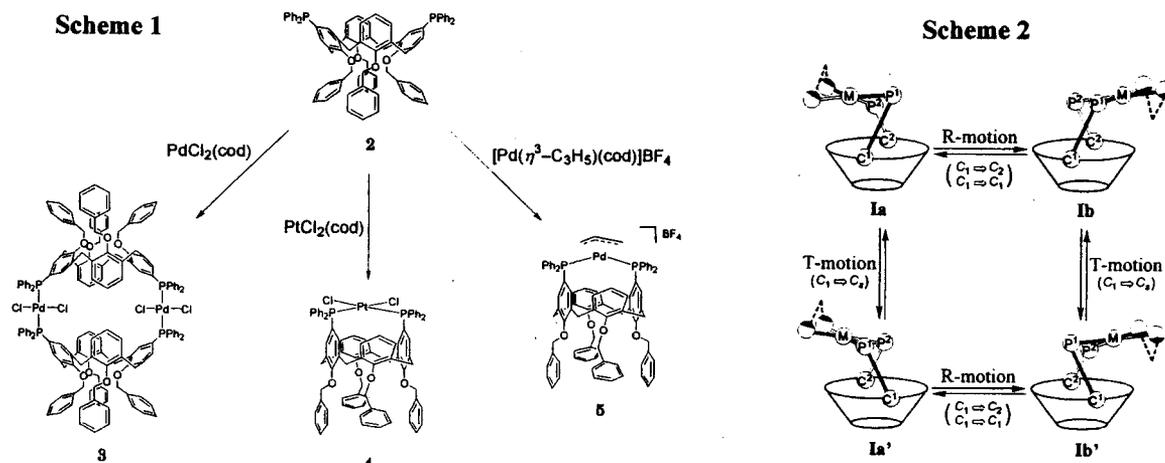


Figure 1. X-ray structure of 1

計算の結果は実験結果と同様 *partial cone* 配座が最安定であることを支持し、X 線構造で見られたリン-炭素結合間の歪み (P1-C5...C19-P3 : 二面角 10.1°) が嵩高いジフェニルホスフィノ基間の分子内反発に起因していることを示した。

2. ビス(ジフェニルホスフィノ)カリックス[4]アレーン テトラベンジルエーテルを配位子とする白金 2 価およびパラジウム 2 価錯体の動的挙動

配座を *cone* に固定したカリックス[4]アレーンの上部リム 2 箇所にジフェニルホスフィノ基を導入したホスフィン配位子 (2) を合成し、その白金 2 価およびパラジウム 2 価錯体の固体ならびに溶液状態での構造を明らかにした。また、それらの錯体の溶液中における挙動を詳細に検討しその機構を明らかにした。2 は $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ との反応によりトランス配位二核錯体 (3) を与えたのに対し、 $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ や $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{cod})]\text{BF}_4$ との反応では対応するシス型単核錯体 (4 および 5) を与えた (Scheme 1)。X 線構造解析ならびに ^1H NMR の結果は、3 のカリックス[4]アレーン部位が固体・液体両状態においても PPh_2 基の結合した芳香環が外側に開いた *pinched cone* 配座となっていることを示した。また、シス配位単核錯体の固体ならびに溶液中 -80 度での構造は、X 線構造解析、低温 NMR および *ab initio* 分子軌道計算の結果から、4 は金属配位面がカリックス[4]アレーンの垂直面に対し傾きそのカリックス[4]アレーン骨格に捻れのある C_1 対称、5 はそのような C_1 対称構造を有する 2 つの立体異性体の混合物として存在していることが判明した。しかしながら、溶液中 20 度での構造は上述した C_1 対称とは大きく異なり、4 は C_{2v} 対称、5 は C_s 対称となっていることが ^1H および ^{13}C NMR 測定により支持された。これらの温度依存性対称性変化は、4 ならびに 5 の温度可変 NMR 測定とその線形解析さらには 5 の NOESY スペクトルから、Scheme 2 に示すような 2 つのモーション、つまり金属配位面の反転 (R-motion: roll-over motion) とカリックス[4]アレーン骨格の捻れ (T-motion: twisting motion) から成るフラクショナルな挙動に起因していることが明らかとなった。

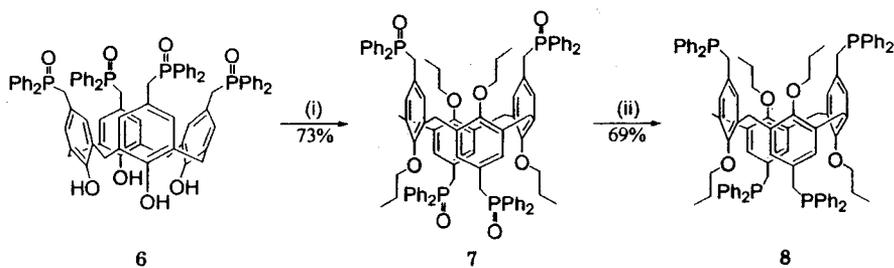


3. 1,3-alternate カリックス[4]アレーン構造を有する新規ホスフィン配位子の合成とその錯体形成

1,3-alternate 配座に固定したカリックス[4]アレーン部位を有するホスフィン配位子の簡便合成法を開発した (Scheme 3)。上部リムへ Michaelis-Arbusov 反応を用いてホスホリル基を導入した後 (6)、炭酸カリウム存在下ヨードプロピルによるフェノール性水酸基のアルキル化を行ったところ 1,3-alternate 構造を有するホスフィンオキシド (7) が高収率で得られた。これは、カリウムカチオンがホスホリル基酸素原子 2 つとフェノール性酸素原子 2 つに包接されることにより安定化されるため、1,3-alternate 構

造を優先的に生成したものと考えられる。ホスフィンオキシド7をTHF中フェニルジクロロシランにより還元することで、1,3-alternate構造を有するホスフィノカリックス[4]アレーンの最初の例であるテトラホスフィン(8)の合成に成功した。テトラホスフィン8は分子内に4つあるPPh₂基がそれぞれ単座配位子として働き、ロジウム1価との反応により等価なロジウム原子を4つ有する四核錯体を与えた。

Scheme 3



(i) K₂CO₃/n-PrI/THF:MeCN (1:1), reflux, 2 d; (ii) PhSiHCl₂/THF, reflux, 18 h

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 辻 康 之
副 査 教 授 辻 孝
副 査 教 授 宮 下 正 昭
副 査 教 授 澤 村 正 也

学 位 論 文 題 名

Studies on Novel Phosphine Complexes Bearing Calix [4] arene Moiety

(カリックス [4] アレーン部位を有する
新規ホスフィン錯体に関する研究)

フェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られる環状オリゴマー「カリックスアレン」は芳香環で囲まれた疎水性空孔を有し、いわゆる超分子相互作用による特異な挙動を示すことから新規な機能を有することが期待されている。申請者は、特殊な反応場としての利用が期待できるこの空孔を反応中心となる金属原子の近傍に配置した一連のカリックスアレーン部位を有する遷移金属錯体を創出した。すなわち、カリックスアレンの上部リムに直接ジフェニルホスフィノ基を4つ有する配位子を合成し、そのX線構造ならびに溶液中の動的挙動を検討した。さらに、上部リムに直接ジフェニルホスフィノ基を2つ有する配位子を設計、合成し、白金、パラジウムなど後周期遷移金属との錯体化を行い、理論的な考察も加えた。その結果、この配位子はカリックスアレン部位の環状構造に由来する極めて多様な配位形式を実現することを明らかにした。さらに、二つの動的挙動が併発することによる構造変化を見だし、その理論的研究も行った。これらの研究は、カリックスアレン部位を有する配位子が極めて多様な遷移金属錯体の実現に極めて有用であることを明らかにしたものであり、画期的な触媒反応の開発にとっても極めて重要な知見である。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。