

学位論文題名

Development of Designer Phosphines with Compact Coordination Center

(コンパクトな配位中心を持つ官能性ホスフィンの開発)

学位論文内容の要旨

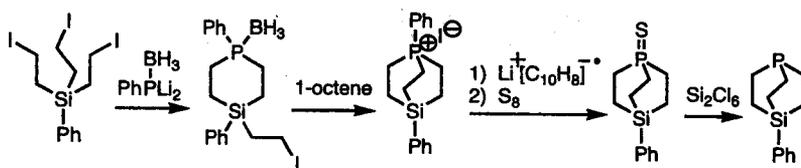
環境調和型有機合成を目指した金属触媒による新反応の開発が近年盛んである。今後の大きな発展のためには、既存の触媒による反応探索に加え、高度で新規な機能を持った触媒を開発することが必要であり、その鍵を握るのは斬新な設計コンセプトに基づく新しい配位子の開発である。申請者は、コンパクトな配位中心と構造変換部位を同時に持つホスフィン配位子として、かご型トリアルキルホスフィン SMAP (1) およびケイ素置換エチニルホスフィン (2) を開発し、これらを遷移金属錯体触媒による合成反応に応用する研究を行った。本論文は、遷移金属錯体触媒の開発におけるホスフィン配位子の重要性、これを基盤とする触媒設計、およびこれらの背景における本研究の位置づけについて述べた緒言と、本研究の成果を記した以下の4つの章から構成される。



第一章は、かご型トリアルキルホスフィン SMAP (1)の最初の誘導体 Ph-SMAP の合成、構造、性質ならびにこれを含む遷移金属錯体の合成と構造について述べている。

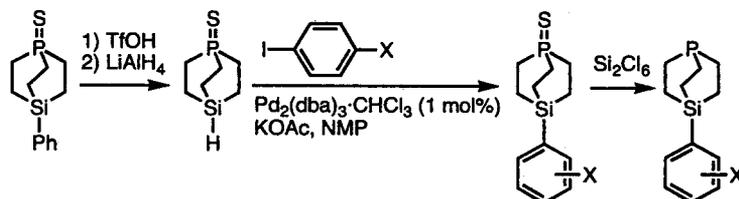
SMAP の構造上の特徴は、二種のヘテロ原子を橋頭位に持つ架橋二環式骨格である。三官能性有機リン成分と三官能性有機ケイ素成分から、一段階でこの骨格を構築する方法は成功に至らなかった。代わって、フェニル基を持つリン求核剤を用いて二度の環化反応を段階的に行い、ホスホニウム塩の形で架橋二環式骨格を構築し、その後フェニル基を除去するという方法により Ph-SMAP を合成することに成功した。Ph-SMAP は無色無臭の結晶性固体で、空気酸化に対して安定である。

孤立電子対領域の静電ポテンシャルの密度汎関数法理論計算により、Ph-SMAP の電子供与性は  $\text{Me}_3\text{P}$  と同程度であること、橋頭位のケイ素原子を炭素原子に置き換えると、環歪みのため電子供与性が著しく低下することなどが示された。X 線結晶構造解析により、Ph-SMAP およびその  $\text{BH}_3$  錯体、 $\text{Rh(I)}$ 錯体、 $\text{Pt(II)}$ 錯体の分子構造を明らかにした。Ph-SMAP の架橋二環式骨格はキラルな擬  $C_3$  対称ねじれ形配座をとっている。



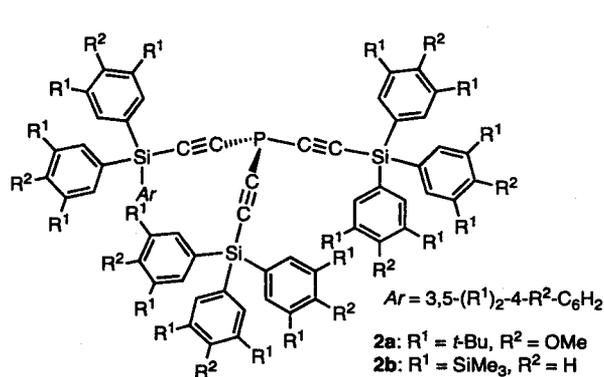
第二章は、SMAPのケイ素上置換基の変換法と、それを利用した誘導体の合成、ならびにSMAPの電子的特性と構造に及ぼす置換基効果について述べている。

Ph-SMAPのプロトン化により、ケイ素カチオン種を発生させ、ヒドリド還元することにより、ヒドロシラン型誘導体を得、その多彩な反応性を利用して様々な誘導体を合成した。ケイ素置換基の電子効果により、リン原子の電子供与性を広範囲に変えられることを密度汎関数法理論計算およびNMR実験により確認した。



第三章は、ケイ素置換エチニルホスフィン(2)の設計、合成、構造と性質ならびに、Rh(I)錯体の合成とヒドロシリル化触媒としての応用について述べている。

ホスフィン(2)のアルキン末端に嵩高い置換基を導入することにより、大規模なキャビティー状空間が形成される(2a,b)。NMRやX線結晶構造解析により、このような誘導体が、嵩高さのため遷移金属に一分子しか配位せず、配位中心の周りには比較的大きな空間を提供することが明らかとなった。嵩高い配位子2a,bと[RhCl(cod)]<sub>2</sub>から調製される錯体は、ケトンのヒドロシリル化反応に高い触媒活性を示した。



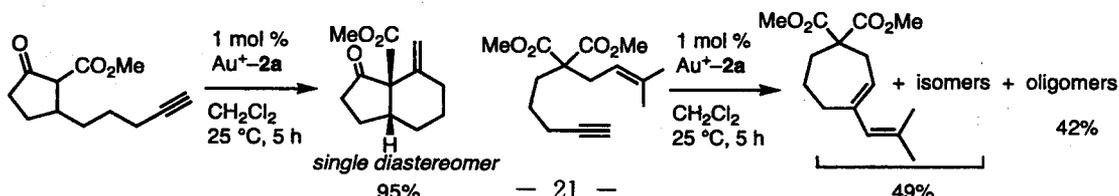
1,5-シクロオクタジエン配位子



[RhCl(1,5-cyclooctadiene)(2b)]のX線結晶構造

第四章は、トリエチニルホスフィン2が金触媒によるアルキン類の環化異性化反応の非常に優れた配位子であることを述べている。

エンインやその類縁体の環化反応に、カチオン性金(I)錯体が高い活性を示すことが知られている。しかし既存の触媒の適用例は、ほぼ5員環構築反応に限られており、適用範囲を6員環以上に拡張することは困難であった。2aの金錯体の触媒活性は、従来の触媒と比較して格段に高く、6員環や7員環の構築を可能とした。キャビティー状の立体環境による鑄型効果による環化の促進が想定される。



# 学位論文審査の要旨

主査	教授	澤村正也
副査	教授	及川英秋
副査	教授	谷野圭持
副査	教授	稲辺保
副査	助教授	伊藤肇

学位論文題名

## Development of Designer Phosphines with Compact Coordination Center

(コンパクトな配位中心を持つ官能性ホスフィンの開発)

環境調和型有機合成を目指した金属触媒による新反応の開発が近年盛んである。今後の大きな発展のためには、高度で新規な機能を持った触媒を開発することが必要であり、その鍵を握るのは斬新な設計コンセプトに基づく新しい配位子の開発である。本論文は、コンパクトな配位中心と構造変換部位を同時に持つホスフィン配位子として、2種の配位子群を開発し、それらを金属錯体触媒反応に応用した成果について述べたものである。

第一章および第二章に述べられている、かご型トリアルキルホスフィン SMAP は二種のヘテロ原子を橋頭位に持つ架橋二環式骨格からなる化合物である。リン求核剤を用いて二度の環化反応を段階的に行い、ホスホニウム塩の形で架橋二環式骨格を構築するという独創的な方法により、リン原子上にフェニル基を持つ Ph-SMAP を合成している。様々な問題を解決して成功に至った成果は高く評価できる。Ph-SMAP は無色無臭の結晶性固体で、空気酸化に対して安定である。トリアルキルホスフィンが一般に悪臭を持ち、空气中で容易に酸化されることと対照的であり、本研究の独創性を示している。

SMAP はリン原子のまわりの立体効果を変えずに構造修飾できるホスフィンであり、本研究が幅広い分野へ応用できる有意義なものであることが示されている。

第三章と第四章は、ケイ素置換エチニルホスフィンの設計、合成、構造と性質ならびに、遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用について述べている。

このホスフィンは大規模なキャピティー状空間を形成する新形式のホスフィン化合物である。炭素-炭素3重結合がリン原子に直接結合したエチニルホスフィンは古くから知られている化合物であるが、エチニル基の末端に嵩高い置換基を導入して、その反応性を抑えた点が分子設計の独創的な点である。またこの配位子をロジウム触媒によるケトンのヒドロシリル化反応ならびに金触媒によるアルキンの環化反応に適用し優れた成果を挙げている。特に後者においては、配位子の特性を巧みに利用し、反応の適用範囲がほぼ5員環形成反応に限られるという従来法の問題を解決して、6員環やそれ以上大きな環の構築に成功しており、この成果は特に高く評価されるものである。

これを要するに、著者は分子触媒の新設計指針を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学、物理化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

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。