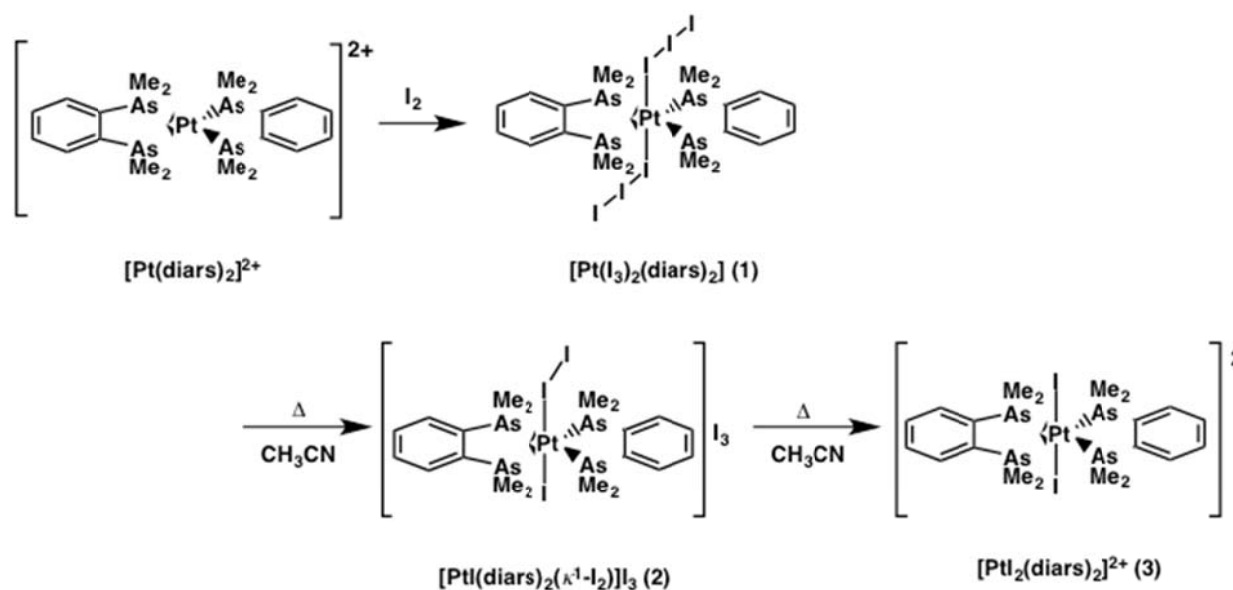


2. 研究の詳細

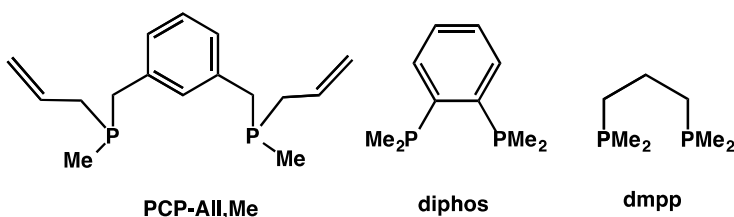
プロジェクト名	新たな酸化的付加反応のモデル錯体の合成		
プロジェクト期間	平成 29 年度		
申請代表者 (所属講座等)	長澤 五十六	共同研究者 (所属講座等)	

1. 研究の目的

酸化的付加反応は金属錯体の触媒利用に深く関連する反応であり、その反応機構解明の研究は古くから興味を持たれてきた¹⁾。平成 28 年度までの研究により、申請者は、主に三級アルシン系配位子を有する白金錯体において、酸化的付加反応の反応機構解明のモデル錯体と考えられる、新奇性の高い六配位八面体型白金(II)錯体の合成に成功するとともに、Scheme 1 に示す反応機構を予測し、その証明に取り組んできた。



その中で、酸化的付加反応を進行させるためには、六配位錯体を加熱するだけではなく、反応をアシストする化学種の添加が必要であることを明らかにした。これらの発見を一般性の高い事実として認めるためには、類似化合物の反応条件の解明と、さらなる電子受容性化学種の添加に対する反応性の確認が望まれる。本プロジェクトでは、類似の三級ホスフィン配位子(Fig. 1)を有する白金(II)錯体を合成し、これら錯体が酸化的付加反応の反応機構解明に繋がるモデル錯体として妥当かどうかの検証を行うことを目的とした。そのためには、三級ホスフィン配位子の簡便な合成法の確立が必須となる。ホスフィン系化合物の合成方法は、これまでに多様な手法が報告されているが、三価のリンが空気に対して不安定で酸化されやすいため、不活性ガス下での取り扱いが基本となる。特に一級ホスフィンや二級ホスフィンはその取り扱いが極めて厳密な物となり、困難が見られる。筆者は、合成途中段階での化学種を、比較的空気中での取り扱いが容易な化学種で得られるよう合成計画を立て、目的とする三級ホスフィンの合成を試みた。



2. 研究の内容と実施計画

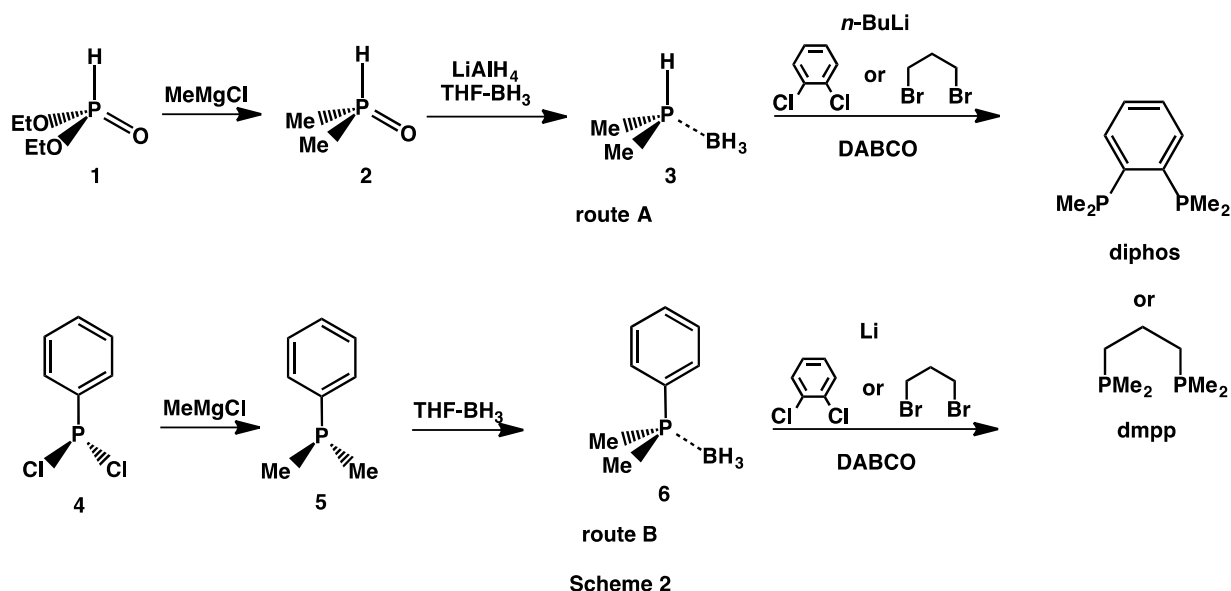
簡便な合成方法の確立に関して、研究成果の項の Scheme 2 及び 3 に示した合成計画を基に着手し、種々の反応条件で反応させ、得られた化学種の特性を ^1H , ^{31}P , ^{11}B NMR 測定で行った。

3. 実施体制

本研究を進めるにあたり、平成 29 年度に本学長澤研究室に在籍した、学部 4 年生 2 名と研究チームを組織し、研究の実施にあたった。

4. 平成 29 年度実施による研究成果

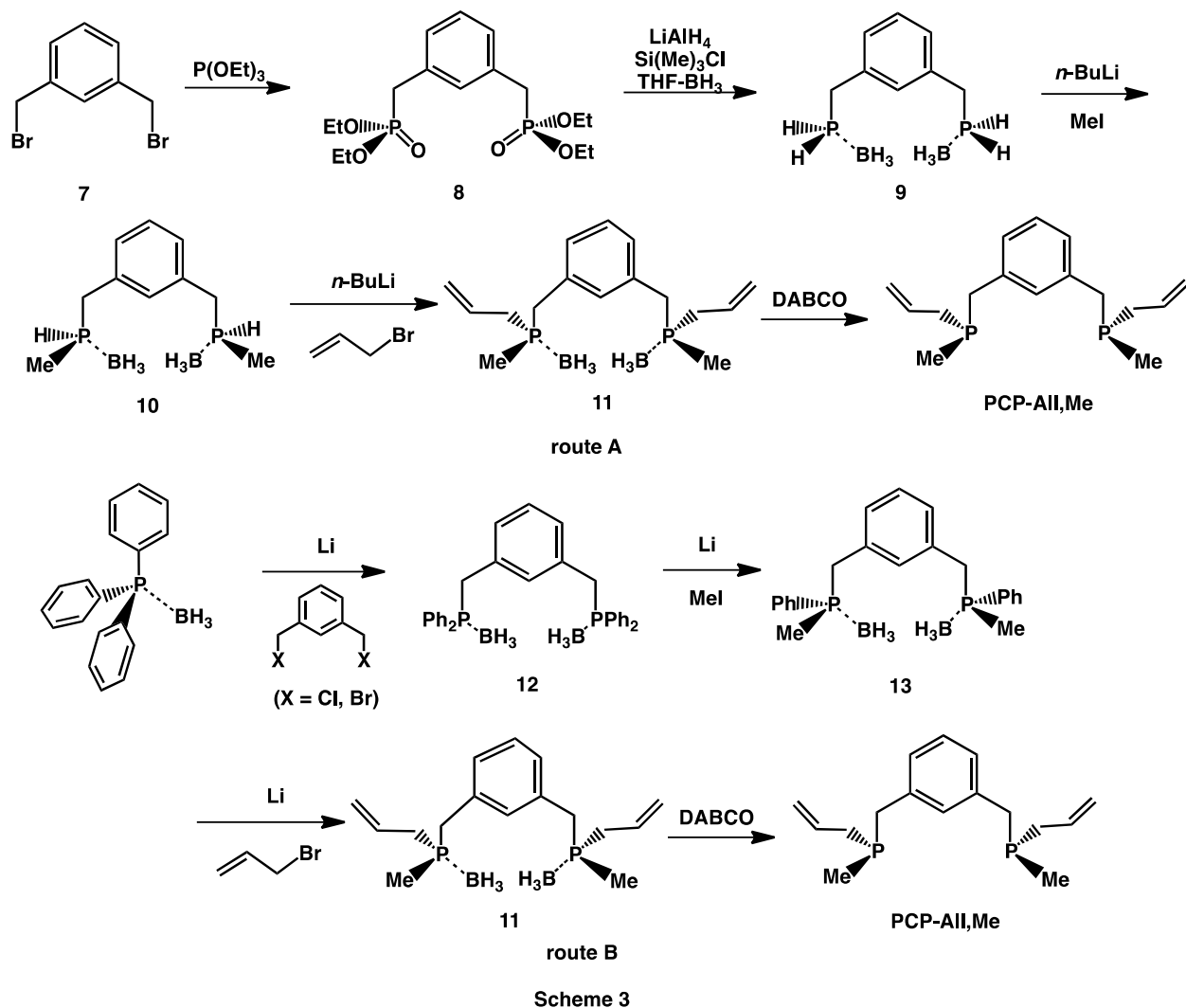
下記 Scheme 2 に示す合成計画を立案し、目的とする三級ホスフィン配位子、diphos や dmpp の合成に取り組んだ。Route A の合成計画は、ジメチル亜リン酸 (2) を還元した後、ボラン化し、空気に対する安定性を確保した後に、*n*-BuLi 等の塩基を用いて、diphos や dmpp の合成を実現しようとするものである。



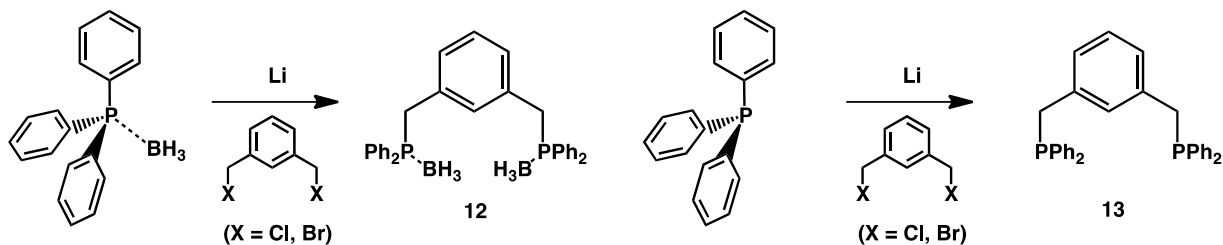
この合成経路に従い、化合物 3 の合成まで順調に進行した。しかしながら、3 を *n*-BuLi と反応させたのち、*o*-ジクロロベンゼンと反応させたところ、目的とする diphos-BH₃ の生成は NMR 測定で確認できなかった。理論的にはこの合成法で可能なはずであるが、一連の実験操作を、不活性ガス気流下で、水分の混入等を極力避ける条件を維持しながら行わなければならないことが、難しかったためであろうと考えている。このことから、もう少し嫌気性条件の維持が低い程度であっても、化合物の生成に影響が出にくい合成法を検証する必要がある。そこで、route B の経路に従い、実験を行った。Route B の合成計画は、フェニル基を有するホスフィンを出発物質として用い、金属リチウムを用いて、リン-フェニル基間の結合を開裂させ、新たな C-P 結合を形成させようとするものである。

この合成経路に従い、化合物 6 を金属リチウムと反応させた後、*o*-ジクロロベンゼンと反応させたところ、目的とする diphos-BH₃ の生成が NMR 測定により確認された。本化合物の精製と脱ボラン化に関しては課題が残るものの、比較的収量も改善され、厳密な嫌気性条件下での実験を要求されない系であることが確認できたことから、有用な合成方法であることがわかった。

次に、下記 Scheme 3 に示す合成計画を立案し、目的とする PCP pincer 型配位子の合成に取り組んだ。Route A の合成計画は、一級ホスフィンを合成した後、ボラン化し、空気に対する安定性を確保した後に、*n*-BuLi 等の塩基を用いて、リン上の置換基を逐次導入していく方法である。



この合成経路に従い、化合物 **9** の合成を試みたが、一級ホスフィンの精製とボラン化を常時安定して行うことが出来ず、再現性に大きな問題が生じた。このことは一級ホスフィンの空気に対する不安定性が大きな要因であると推察される。そこで、先述の配位子、diphos の合成と同じく、フェニル基を有するホスフィンと金属リチウムの反応から、新たな C-P 結合を形成させようとする、route B の合成方法を検証した。



この合成経路に従い、トリフェニルホスフィン-ボラン、あるいはトリフェニルホスフィンを金属リチウムと反応させた後、 α, α' -ジクロロ-*m*-キシレンと反応させたところ、 ^{31}P NMR 測定より、目的とする化合物 **12**、もしくは **13** が生成したと判断した (Scheme 4)。本合成経路は、厳密な嫌気性条件下での実験を要求されない系であることから、再現性が高く安定した収量が得られる合成方法であることが期待できる。

今後、化合物 **12**、及び **13** を出発物質とし、金属リチウムとの反応を利用して、種々の置換基をリン上に導入し、目的の□□□□□□□□型配位子の合成を行う計画である。

5. 研究の今後の展望と予想される成果

今回の研究結果により、三級ホスフィン配位子の合成に関して、簡便な合成経路の確保に対して一定の成果を得た。今後は、それら配位子を有する白金(II)、パラジウム(II)錯体を合成した後、ヨウ素や SO₂ との反応により、六配位八面体型白金(II)、パラジウム(II)錯体の合成が可能かを検証し、酸化的付加反応のモデル錯体としての有用性を特定することが課題となる。これらの課題を克服したときには、工業的に有用な金属錯体触媒の開発に有用な知見を与えることができる。

6. 主な学会発表及び論文

本研究内容の一部は、平成 30 年 7 月に行われる専門領域の学会（錯体化学会第 68 回討論会）、及び同じく 7 月に行われる国際学会（ICCC 2018）で報告予定である。さらに、「5. 研究の今後の展望」で述べたような研究を実行し、期待する成果を生みだしたうえで、平成 31 年度の国内学会、及び国際誌に論文を投稿する予定である。

REFERENCES

1) For example: J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 386.