OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Preparation of Mixed Anhydrides and Heterobimetallic Complexes with N-Phosphine Oxide Substituted Imidazolylidenes
Author(s)	浅田, 貴大
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76512
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（　　浅田　貴大　　）	
論文題名	Preparation of Mixed Anhydrides and Heterobimetallic Complexes with *N*-Phosphine Oxide Substituted Imidazolylidenes (窒素上にホスフィノイル基を導入した*N*-ヘテロ環状カルベンを用いた混合酸無水物および異種二核金属錯体の合成)

論文内容の要旨

本研究では、有機金属化学分野において多座配位子や架橋配位子として利用される多官能性*N*-ヘテロ環状カルベンの新たな用途を開拓することを目的とした。本論文は、当研究室で開発された窒素上にホスフィノイル基を導入した多官能性*N*-ヘテロ環状カルベンである*N*-phosphine oxide substituted imidazolylidene (PoxIm) を活用した混合酸無水物、および異種二核金属錯体の合成に関する研究をまとめたものである。

第一章では、PoxImのカルベン炭素を求核剤、*N*-ホスフィノイル基を求電子剤として活用することで、カルボニル化合物のホスフィノイル化が定量的に進行することを見出した。これによりPoxImがカルボニル化合物をホスフィノイル化する試薬として活用できることを実証した。特に、PoxImと二酸化炭素からカルボン酸―リン酸混合酸無水物を合成し、これを単離することなく非対称ケトンへと変換する手法を確立した。本手法により温和な条件下、煩雑な実験操作を伴わずに常温・常圧の二酸化炭素を非対称ケトンへとワンポットで変換することが可能となった。以上の結果は、求核部位と求電子部位の二つの反応点を有した多官能性*N*-ヘテロ環状カルベンの設計・開発が小分子の活性化を行う新たな手段となることを示唆しており、有機合成化学分野への波及効果が期待される。

第二章では、C4、C5位が飽和したSPoxImと$B(C_6F_5)_3$の*N*-ホスフィノイル基選択的な錯体形成により、N–P結合を軸とするホスフィノイル基の回転が制限されて軸不斉が誘起さることを見出した。本結果はN-P結合を軸とした不斉誘起を観測した初めての例である。また、SPoxImを用いたCO_2のホスフィノイル化反応が触媒量の$Al(C_6F_5)_3$存在下において加速されることを明らかとした。本結果は*N*-ホスフィノイル基が選択的に$Al(C_6F_5)_3$と錯体形成することで、求核的なカルベン炭素を維持したままリン原子の求電子性を向上させることが出来ることを示唆している。

第三章では、PoxIm に$Al(C_6F_5)_3$およびCuO^tBuを作用させることで速やかにトランスメタル化が進行し、*N*-ホスフィノイル基が$Al(C_6F_5)_2O^tBu$基に、カルベン炭素がCuC_6F_5基に配位した異種二核金属錯体が速やかに形成することを見出した。機構研究の結果より、本反応系では*N*-ホスフィノイル基が$Al(C_6F_5)_3$、カルベン炭素がCuO^tBuへとそれぞれ配位して異種二核金属錯体が速やかに形成した後、*N*-ホスフィノイル基の回転によって隔離されていた金属同士が接近することでトランスメタル化が進行していると推定した。本結果は異種二核金属*N*-ヘテロ環状カルベン錯体上でのトランスメタル化を観測した初めての例である。以上の結果は、動的な挙動を示す多官能性*N*-ヘテロ環状カルベンを架橋配位子として利用することで二つの金属の引き離しと接近を制御し、これらの金属を協奏的または協働的に活用することの出来る新たな異種二核金属錯体が創成できることを示唆している。

以上、本研究では*N*-ホスフィノイル基の求電子性や回転によるダイナミックな構造変化を活用することで、PoxImの新たな利用法を開拓した。これにより、PoxImが従来の多官能性*N*-ヘテロ環状カルベンとは明白に異なる「多機能かつ多用途な*N*-ヘテロ環状カルベン」であることを実証した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　浅田　貴大　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	生越　専介
	副 査　教授	茶谷　直人
	副 査　教授	鳶巣　守
	副 査　教授	三浦　雅博
	副 査　教授	安田　誠
	副 査　教授	芝田　育也
	副 査　教授	木田　敏之
	副 査　教授	正岡　重行
	副 査　教授	家　裕隆
	副 査　教授	松崎　典弥

論文審査の結果の要旨

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) は高い電子供与性、およびカルベン炭素周辺に形成される特徴的な反応空間が注目され、有機化学・有機金属化学・材料化学など多岐に渡る分野において利用されている。近年では、金属錯体の多座配位子や架橋配位子として利用するために、カルベン炭素以外のルイス塩基部位としてアミノ基やホスファニル基などを導入した多官能性 NHC が数多く開発されている。しかし、多官能性 NHC は構造多様性にこそ富んでいるものの、導入された置換基の用途は極めて限定的であり、金属へ配位させる以外の用途で活用された例は殆ど見当たらない。本論文は、*N*-ホスフィノイル基の求電子性や N-P 結合を軸とした回転によるダイナミックな構造変化を活かすことで、窒素上にホスフィノイル基を導入した多官能性 NHC である *N*-phosphine oxide substituted imidazolylidene (PoxIm) の新たな用途を開拓することに従事したものである。主な成果は以下のように要約される。

(1) PoxIm のカルベン炭素を求核剤、*N*-ホスフィノイル基を求電子剤として活用することで、カルボニル化合物のホスフィノイル化が定量的に進行することを明らかにしている。特に、PoxIm と二酸化炭素からカルボン酸-リン酸混合酸無水物を合成し、これを単離することなくワンポットで非対称ケトンへと変換する手法を開発している。

(2) C4、C5 位が飽和した SPoxIm と $E(C_6F_5)_3$ (E = B, Al) の *N*-ホスフィノイル基選択的な錯体形成により、N-P 結合を軸とするホスフィノイル基の回転が制限されて軸不斉が誘起されることを明らかにしている。また、SPoxIm を用いた二酸化炭素のホスフィノイル化反応が触媒量の $Al(C_6F_5)_3$ 存在下において加速されることを明らかにしている。

(3) PoxIm に $Al(C_6F_5)_3$ および CuO^tBu を作用させることで速やかにトランスメタル化が進行し、*N*-ホスフィノイル基が $Al(C_6F_5)_2O^tBu$ 基に、カルベン炭素が CuC_6F_5 基に配位した異種二核金属 NHC 錯体が速やかに形成することを明らかにしている。本結果は異種二核金属 NHC 錯体上でのトランスメタル化を観測した初めての例である。コントロール実験や DFT 計算の結果から、PoxIm の *N*-ホスフィノイル基が $Al(C_6F_5)_3$、カルベン炭素が CuO^tBu へとそれぞれ配位して異種二核金属 NHC 錯体が速やかに形成した後、*N*-ホスフィノイル基の回転によって金属同士が接近することでトランスメタル化が進行する機構を推定している。

以上のように、本論文は *N*-ホスフィノイル基の求電子性や N-P 結合を軸とした回転によるダイナミックな構造変化を活用することで PoxIm の新たな利用法を開拓した。これにより、PoxIm が従来の多官能性 NHC とは明白に異なる「多機能かつ多用途な NHC」であることを実証した。本論文中にて得られた知見は、当該分野の応用科学研究の発展を大いに促すと期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。