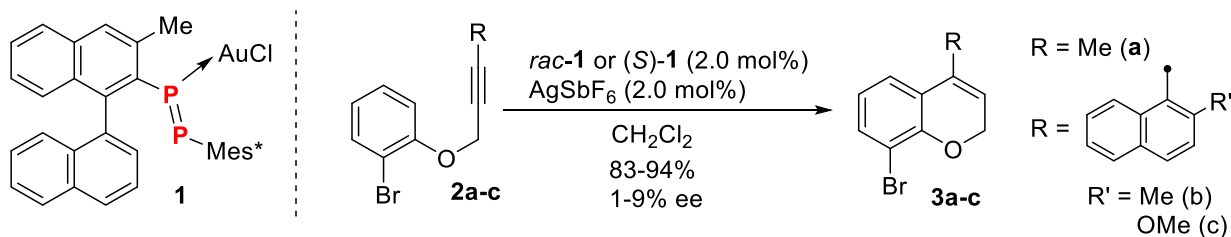


研究成果報告書

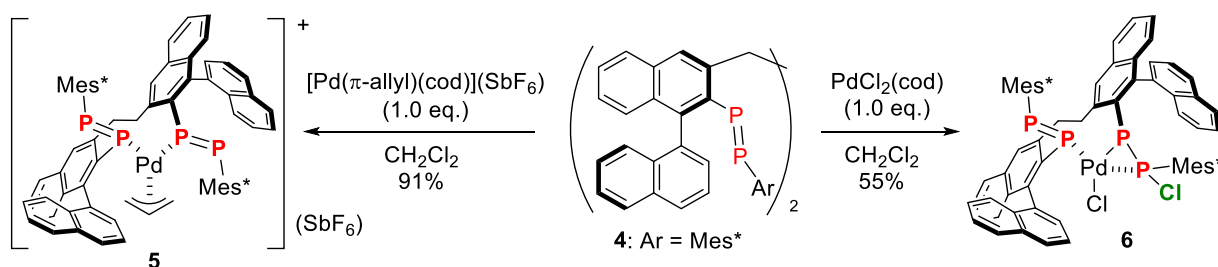
研究テーマ (和文)	高活性・高選択的なヒドロ官能基化反応を実現する電子受容性ジホスフェン配位子の開発		
研究テーマ (英文)	Development of Electron-Accepting Diphosphene Ligands that Achieve the Highly Active and Selective Hydro-functionalization Reactions		
研究期間	2018年～2021年	研究機関名	大阪府立大学
研究代表者	氏名	(漢字)	津留崎 陽大
		(カタカナ)	ツルサキ アキヒロ
		(英文)	TSURUSAKI Akihiro
	所属機関・職名	大阪府立大学大学院理学系研究科・准教授	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

既に合成に成功しているビナフチル置換ジホスフェンを用いて、ジホスフェン-金(I)錯体 **1** を合成した。X線結晶構造解析の結果、かさの小さいビナフチル基側のリン原子に η^1 配位していることが分かった。また、錯体 **1** を触媒としてアリールブチニルエーテル **2a** の分子内ヒドロアリール化反応を行ったところ、対応するベンゾピラン誘導体 **3a** が高収率で得られた。また、不斉ジホスフェン配位子(*S*)-**1**を用いて、基質 **2b,c** に対するアトロプ選択的環化反応を行ったところ、わずかであるがエナンチオ選択性が発現した。本系はジホスフェンを配位子として用いた初めての触媒反応の例である。



エチレン架橋ビスジホスフェン二座配位子 **4** を新たに合成し、パラジウム(II)錯体との錯形成反応を検討した。[Pd(π -allyl)(cod)](SbF₆)との反応では η^1/η^1 -ビスジホスフェン錯体 **5** が得られたのに対し、PdCl₂(cod)との反応では η^1 -ジホスフェン/ η^2 -ホスファニルホスフィド錯体 **6** が得られた。特に後者では、パラジウム上の塩素がリンへと転位していることが分かった。理論計算を用いて、転位機構を解明するとともに、電子受容性の高い P=P 部位の影響により塩素の転位が進行することを明らかにした。今後触媒反応へと展開していく予定である。



発表文献 (この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。)						
雑誌	論文課題	A Gold(I) Complex with a 1,1'-Binaphthyl-Substituted Diphosphene: Synthesis, Structure, and Catalytic Application to Intramolecular Hydroarylation Reactions				
	著者名	A. Tsurusaki <i>et al.</i>	雑誌名	Organometallics		
	ページ	87 ~ 92	発行年	2 0 2 0	巻号	39
雑誌	論文課題	Palladium(II) Complexes of Bis(diphosphene) with Different Coordination Behaviors				
	著者名	A. Tsurusaki <i>et al.</i>	雑誌名	Dalton Transactions		
	ページ	2943 ~ 2952	発行年	2 0 2 2	巻号	51
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録 (100語~200語程度にまとめてください。)

A gold(I) complex with a 1,1'-binaphthyl-substituted diphosphene was synthesized and fully characterized. A phosphorus atom with a less-hindered binaphthyl group coordinates to a gold(I) moiety in an η^1 -fashion. Newly obtained complex **1** was applied to the intramolecular hydroarylation of aryl propynyl ethers **2**, and *2H*-chromenes **3** were formed in 83–94% yield. Furthermore, the chiral diphosphene-gold(I) complex (*S*)-**1** was used in the atropselective cyclization reaction of **2b** and **2c** to furnish **3b** and **3c** with up to 9% ee, which is the first example of the use of a diphosphene as a ligand for the transition-metal-catalyzed organic transformation.

The reaction of new bidentate ligand, ethylene-tethered bis(binaphthyldiphosphene) (*S,S*)-**4**, with [Pd(π -allyl)(cod)](SbF₆) and PdCl₂(cod) afforded η^1/η^1 -bis(diphosphene) complex **5** and η^1 -diphosphene/ η^2 -phosphanylphosphide complex **6**, respectively. The latter was characterized by the chloride migration from the palladium atom to a phosphorus atom due to the high electron-accepting character of the P=P moiety. Theoretical calculations revealed the migration process and the nature of complex **6**.

共同研究者	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				