

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05090

研究課題名(和文)ホスフィンドリジン誘導体の開発

研究課題名(英文)Creation of Phosphindolizine Derivatives

研究代表者

津留崎 陽大(Tsurusaki, Akihiro)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40623848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ホスフィンドリジンは五員環と六員環が縮環し、環縮合位である4位にリン原子を有するシンプルな分子であるが、その共役拡張類縁体も含めてその合成報告例は知られていなかった。本研究では、二つのオレフィン部位を有するベンゾ[b]ホスホール誘導体の閉環メタセシス反応により、ジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジンを得ることに成功し、その構造・性質およびリン原子まわりの反転挙動を明らかにした。さらに同様の合成手法を用いて、縮環位置の異なる構造異性体やナフタレン縮環誘導体の合成にも達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

含リン共役化合物に関する研究は精力的に行われているものの、リン原子の置換位置が共役骨格の外周部であるものが大半であり、縮環内部にリン原子を有する共役化合物の開発は十分に行われていなかった。本研究では、未開拓であった含リン共役化合物の一つである「ホスフィンドリジン」の合成手法を確立するとともに、構造と性質の解明を行った。本研究で得られた知見は、機能性材料における新たな構成要素となりうるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Phosphindolizine is a bicyclic compound composed of one five-membered ring and one six-membered ring with an embedded phosphorus atom at the bridgehead position. Although phosphindolizine is a simple molecule, its derivatives have not been elucidated so far, even for the substituted and/or pi-extended molecules. In this work, we succeeded in the synthesis of dibenzo[b,e]phosphindolizines by the ring-closing metathesis of the corresponding benzo[b]phosphole derivatives with two olefin tethers and elucidated their structures, properties, and the pyramidal inversion of the phosphorus atom. Furthermore, we also synthesized the structural isomer with different fusion and naphthalene-fused phosphindolizine derivatives.

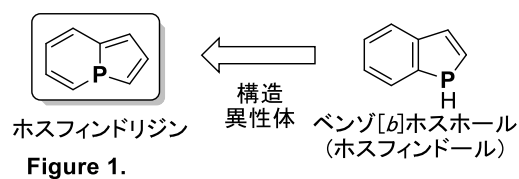
研究分野：構造有機化学

キーワード：ホスフィンドリジン 三次元 共役化合物 リン 閉環メタセシス反応 反転挙動

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

インドリジンの窒素原子をリン原子に置換した「ホスフィンドリジン」は、五員環と六員環が縮環し、環縮合位にリン原子を有する化合物であり、ベンゾ[b]ホスホールの構造異性体である (Figure 1)。ホスフィンドリジンは極めてシンプルな分子であるにも関わらず、1998年に理論計算を用いた構造に関する報告が1例なされたのみであり (L. Nyulászi *et al.*, *New J. Chem.* **1998**, 651-654)、 π 共役拡張誘導体を含めて合成例は全く報告されていなかった。



含リン縮環 π 共役化合物はベンゾホスホール誘導体など中心に発展し、発光材料、電子輸送材料、蛍光プローブなどへと応用されている。ジベンゾホスファペンタフェンなどの π 拡張共役分子も多数知られており、いずれもリン原子は縮環外周部に位置した剛直な平面構造をとっている。一方、リン原子上のすべての置換基を π 電子ユニットで連結 (架橋) させると炭素-リン結合長の違いのために三次元構造を発現させることが可能であるが、そのような分子の報告は、ホスファングレネンやホスファナフトペリレンなどのように六員環で縮環された分子の数例に限られていた。

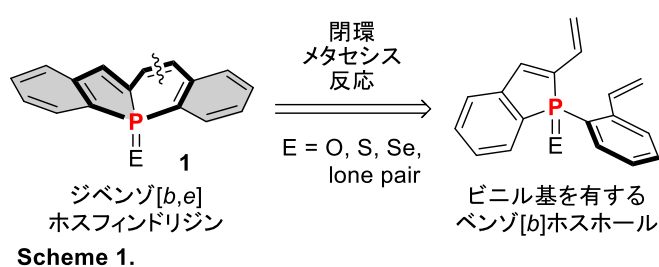
2. 研究の目的

本研究では、先例のないホスフィンドリジン誘導体の合成を達成するとともに、その特異な構造と光学的・電気化学的性質、リン原子の反転挙動を解明することを目的とした。さらに、ホスフィンドリジン骨格に対する縮環部位の変更がもたらす特性の変化の解明も目指した。

3. 研究の方法

(1) ジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジン誘導体 1 の合成

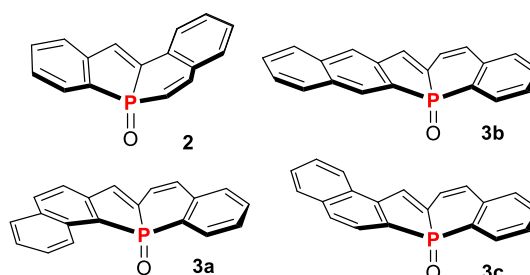
ビニル基を有するベンゾ[b]ホスホール誘導体に対する閉環メタセシス反応を行うことにより、ベンゾ縮環ホスフィンドリジンを形成できると考えた (Scheme 1)。実際には、3種類のホスフィンカルコゲニド **1a-c** ($E = O, S, Se$) およびホスフィン **1d** の合成を検討した。得られた化合物の構造と物性の評価については、X線結晶構造解析、紫外可視吸収スペクトル、サイクリックボルタンメトリー、理論計算を用いて行った。



また、ホスフィン誘導体のリン原子まわりの反転挙動については、別途合成したメシチル基を有する誘導体に対して、温度可変 1H NMR スペクトルを測定することにより解明した。

(2) 縮環部位の異なるホスフィンインドリジン誘導体 2,3 の合成

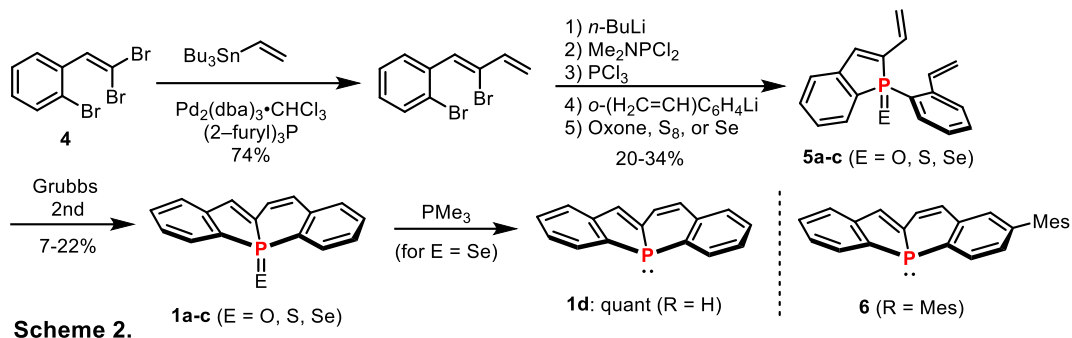
(1)の知見を基に、ベンゼン環の位置が異なる構造異性体 **2** (ジベンゾ[b,g]ホスフィンドリジン) および三種類のナフタレン縮環ホスフィンドリジン **3a-c** の合成を行った (Figure 2)。化合物の合成については、化合物 **1** と同様に閉環メタセシス反応を適用した。得られた化合物の構造と物性の評価についても上述の手法を用いた。



4. 研究成果

(1) ジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジン誘導体 1 の合成

標的化合物 **1** の合成経路を Scheme 2 に示す。既知化合物である 1-ブromo-2-(2,2-ジブromoビニル)ベンゼン (**4**) から Stille カップリング、ジリチオ化とリン原子の導入を伴ったホスホール骨格の形成、*o*-ビニルフェニル基の導入、カルコゲン化反応を経て、ベンゾホスホール誘導体 **5a-c** を合成した。最後に、Grubbs 2nd 触媒存在下で閉環メタセシス反応を行うことにより、化合物 **1a-c** を得ることに成功した。また、ホスフィンセレニド **1c** に対して、トリメチルホスフィンを用いることにより、ホスフィン誘導体 **1d** へと定量的に変換した。ベンゼン環にメシチル基を有する **6** においても同様に合成した。



X線結晶構造解析の結果、化合物 **1a-d** はいずれも湾曲した構造を有していることがわかった。紫外可視吸収スペクトル(Figure 3a)を測定したところ、リン原子まわりの違いによって若干の違いが見られるものの、350-450 nm に幅広い吸収と 300 nm、260 nm 付近の吸収が観測された。最長吸収極大波長はビニル基、スチリル基、フェニル基を有するベンゾ[b]ホスホール誘導体と比較しても、30-50 nm 程度長波長シフトしており、分子全体に共役が拡張していることが示唆された。CV 測定では(Figure 3b,c)、化合物 **1a-c** の還元波が-1.85 V 付近に観測され、ベンゾ[b]ホスホールと比較して 0.3 eV 程度低い LUMO を有することを明らかにした。また、理論計算を用いることにより、各分子の電子状態の違いを解明した。

メシチル基を有するジベンゾホスフィンドリジン **6** に対して、重クロロホルム溶液中で温度可変 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定した。室温付近において、メシチル基上のオルト位のメチル基は、おわんの上下による環境の違いのために 1.89 ppm および 2.07 ppm に二種類の非等価なシグナルとして観測された。この溶液を昇温して測定すると、シグナルが徐々にブロードになり、最終的に 54 °C で融合することが分かった。この挙動はリン原子まわりの反転に起因しており、その活性化自由エネルギー ΔG_{327}^\ddagger は、15.8(1) kcal mol $^{-1}$ と算出された。ベンゾ[b]ホスホール(23.7 kcal mol $^{-1}$)と比較して 8 kcal mol $^{-1}$ 程度低く、ホスフィンドリジン骨格の 10 π 芳香族性が反転障壁に影響を与えたものと考えられる。

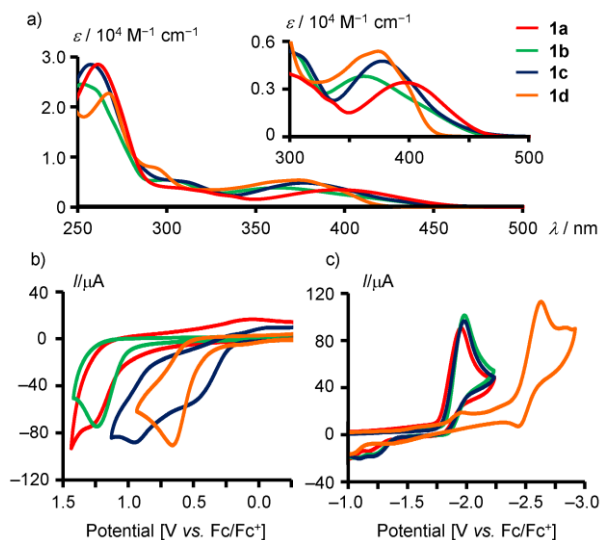


Figure 3. 化合物 **1a-d** の紫外可視吸収スペクトル(a)およびサイクリックボルタモグラム(b: 酸化側、c: 還元側)。

(2) 縮環ホスフィンドリジン誘導体 **2,3** の合成

化合物 **2, 3a-c** は、化合物 **1a** と同様の手法を用いて合成し、化合物 **2, 3b, 3c** については X線結晶構造解析により、その構造を明らかにした(Figure 4)。いずれも化合物 **1a** と同様に湾曲した構造をとっていたが、ホスフィンドリジン環に縮環したベンゼン環 **A** とベンゼン環 **B** のなす角は、化合物によって違いが見られることが分かった [44.8° (**1a**), 45.3° (**2**), 45.8°(**3b**), 51.5°(**3c**)]。

紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、縮環位置によって吸収波長に大きな違いが見られた(Figure 5, Table 1)。化合物 **2** では、380 (ϵ , sh, 2870), 340 nm (5920) に吸収が観測され、化合物 **1a** と比較して短波長シフトしていた。化合物 **3a** および **3c** では、434 (1110), 437 nm (1220) に極大吸収が観測され、化合物 **1a** と比較して 40 nm 程度長波長シフトしていた。一方、化合物 **3b** の極大吸収波長は 399 nm であり、ナフタレン環を有しているのにも関わらず、化合物 **1a** とほぼ同じという結果になった。化合物 **1-3** の CV 測定を行い、一連の化合物の酸化還元特性を評価した(Table 1)。酸化側・還元側のいずれも非可逆な酸化波および還元波が観測された。さらに、理論計算を行うことにより、縮環部位の違いによる性質の違いを明らかにした。

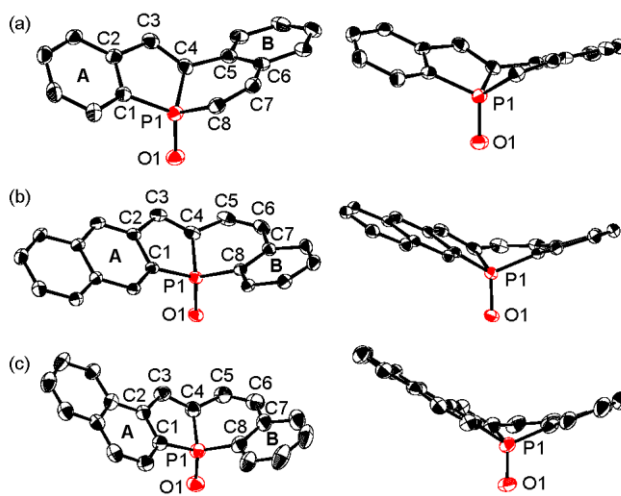


Figure 4. 化合物 **2** (a), **3b** (b), **3c** (c) の分子構造。

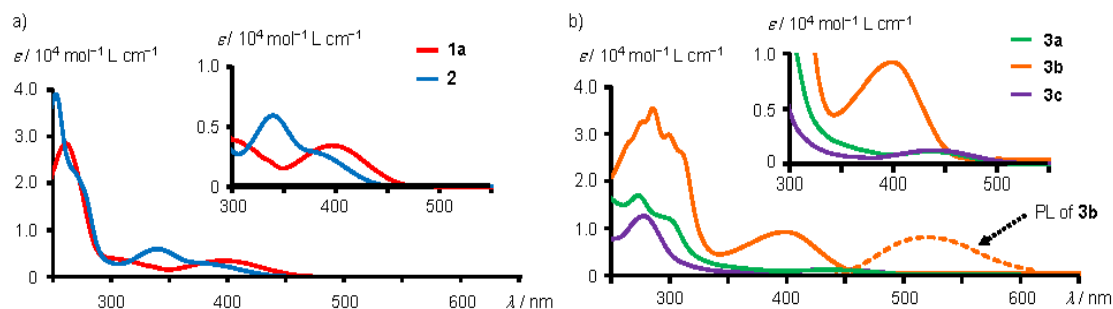


Figure 5. 化合物 1, 2, 3a-c の紫外可視吸収スペクトルおよび化合物 3b の発光スペクトル.

	1a	2	3a	3b	3c
λ_{\max}/nm	397	380	434	399	437
(ϵ)	(3410)	(sh, 2870)	(1110)	(9120)	(1220)
	308	340	301	311	318
	(sh, 3730)	(5920)	(sh, 11800)	(sh, 26000)	(sh, 2000)
	261	271	273	286	277
	(28500)	(21600)	(17000)	(35400)	(12500)
$E_{\text{ox}}/\text{V}^{\text{a}}$	+1.24	+1.43	+1.12	+1.17	+1.04
$E_{\text{red}}/\text{V}^{\text{a}}$	-1.68	-1.70	-1.54	-1.71	-1.60

Table 1. 化合物 1-3 の物性データ. a) vs. Fc/Fc^+

一方、化合物 **3b** においては、ホスフィンドリジン誘導体では観測されなかった溶液中における発光が観測された。ジクロロメタン溶液中で発光スペクトルを測定したところ、519 nm を極大とするブロードな波形が得られ、120 nm もの大きなストークスシフトを示した(Figure 5)。発光量子収率は 0.5% であり、ナフタレン縮環ホスホール($\Phi_{\text{f}} = 0.37$, Y. Matano *et al.*, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5944.)と比較して、著しく低い値であった。化合物 **3b** における励起一重項状態の構造最適化を行ったところ、リン原子まわりの角の和が $307.0^\circ(\text{S}_0)$ から $311.5^\circ(\text{S}_1)$ と変化することが分かった。励起状態における構造変化を伴うために、ホスフィンドリジン誘導体においては、発光量子収率が大幅に減少してしまうものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ayaka Yubuta, Tomoka Hosokawa, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa	4. 巻 142
2. 論文標題 Enantioselective Synthesis of Triple Helicenes by Cross-Cyclotrimerization of a Helicenyl Aryne and Alkynes via Dynamic Kinetic Resolution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10025-10033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c01723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahiro Kawashima, Yuki Matsumoto, Takuma Sato, Yoichi M. A. Yamada, Choji Kono, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Complexation of an S-Shaped Double Azahelicene with Inner-Edge Nitrogen Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 13170-13176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002405	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akihiro Tsurusaki, Hiroki Shimatani, Ken Kamikawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation of <i>o</i> -Ethynylarylphosphonium Salt Leading to the Formation of Seven- and Six-membered Phosphacycles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 154-159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shin Takemoto, Kaname Yoshii, Takahiro Yamano, Akihiro Tsurusaki, Hiroyuki Matsuzaka	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-metal multiple bond formation induced by π -acceptor Lewis acid ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 923-926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc07278h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihiro Tsurusaki, Rikako Ura, Ken Kamikawa	4. 巻 39
2. 論文標題 Gold(I) Complex with 1,1'-Binaphthyl-Substituted Diphosphene: Synthesis, Structure, and Catalytic Application to Intramolecular Hydroarylation Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 87-92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00665	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsurusaki Akihiro, Matsumoto Hiroyo, Kamikawa Ken	4. 巻 55
2. 論文標題 Dibenzo[b,e]phosphindolizines Synthesized by Ring-Closing Metathesis of Benzo[b]phospholes with Two Vinyl Tethers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4909-4912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00463G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 田原 紗奈・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b,g]ホスフィンドリジン-P-オキシドの合成、構造、性質
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋谷 洋輝・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 金(I)触媒の分子内ヒドロアリアル化反応を活用したジアリアルホスフェビン誘導体の合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 紗奈・松本 啓世・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 共役拡張ホスフィンドリジン誘導体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津留崎 陽大
2. 発表標題 リン原子を活用した新しい機能性分子の開発
3. 学会等名 グローバル若手研究者フロンティア研究拠点シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 紗奈・松本 啓世・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ナフタレン縮環ホスフィンドリジン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyo Matsumoto, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa
2. 発表標題 Synthesis of Dibenzo[b,e]phosphindolizine-4-chalcogenides
3. 学会等名 The 4th Joint Symposium of NTUT, NTNU, and OPU on Chemistry, National Taiwan Normal University (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本 啓世・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津留崎 陽大・松本 啓世・神川 憲
2. 発表標題 ジベンゾホスフィンドリジン誘導体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本 啓世・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 縮環ホスフィンドリジン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 紗奈・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b,g]ホスフィンドリジン-P-オキシドの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学大学院理学系研究科神川研究室ホームページ
<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~kamikawa/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------