

最先端有機元素化学：最新論文から

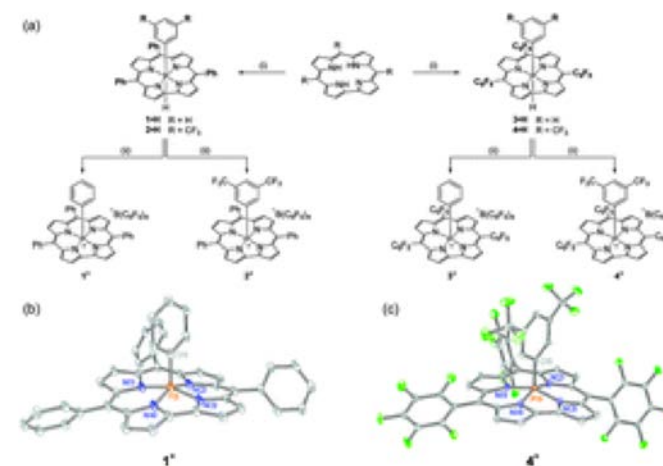
化学特別講義5
第6回

Gilhula, J. C.; Radosevich, A. T.

Tetragonal phosphorus(v) cations as tunable and robust catalytic Lewis acids.

Chem. Sci. **2019**, *10*, doi: 10.1039/C9SC02463H.

Abstract: The synthesis and catalytic reactivity of a class of water-tolerant cationic phosphorus-based Lewis acids is reported. Corrole-based phosphorus(V) cations of the type $[\text{ArP}(\text{cor})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, 3,5-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{cor} = 5,10,15$ -(C_6H_5) $_3\text{corrolato}^{3-}$, 5,10,15-(C_6F_5) $_3\text{corrolato}^{3-}$) were synthesized and characterized by NMR and X-ray diffraction. The visible electronic absorption spectra of these cationic phosphacorroles depend strongly on the coordination environment at phosphorus, and their Lewis acidities are quantified by spectrophotometric titrations. DFT analyses establish that the character of the P-acceptor orbital comprises P–N antibonding interactions in the basal plane of the phosphacorrole. Consequently, the cationic phosphacorroles display unprecedented stability to water and alcohols while remaining highly active and robust Lewis acid catalysts for carbonyl hydrosilylation, $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{--H}$ bond functionalization, and carbohydrate deoxygenation reactions.



タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・
- ・
- ・

Abstractからさらに読み取れること

- ・ 水に安定なルイス酸としてリンカチオンを合成
- ・ Ar基が置換したリン原子をコロールへ導入
- ・ 吸収スペクトルがリン周りの環境により変化、リンのルイス酸性も見積もられている
- ・ DFT計算によりホスファコロール底面のP-N反結合性軌道がリンの空軌道を形成
- ・ 水やアルコールに安定なルイス酸としていくつかの反応の触媒となる



Prof. Radosevich

Pennsylvania State University
Postdoc w. Dan Nocera@MIT
Ph.D. in 2007
w. Dean Toste@UC Berkeley
Graduated U. Notre Dame

Introduction: ルイス酸としてのホスホニウム塩

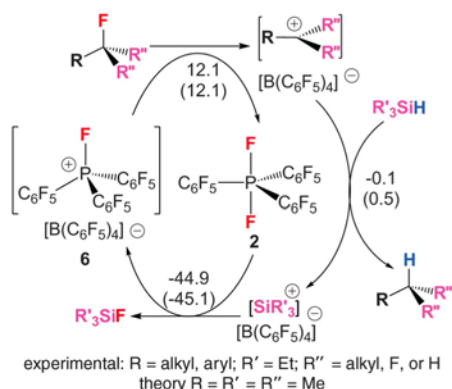
イントロを読む際の注意点

- (1) 参考文献は精読しなくても良いので、そのabstractと絵だけでも見て流れを掴め
- (2) まとまった本や総説(review)は何のトピックに関する内容なのかだけわかれば良い

Ref 1aはホスホニウム塩の有機触媒としての応用に関する総説

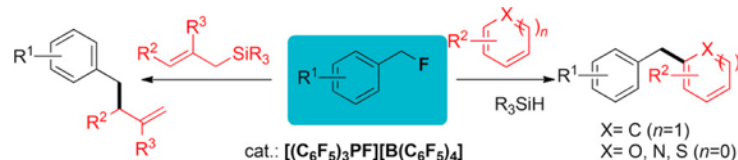
Ref 1b,cはホスホニウム塩を用いた向山アルドール反応の論文

Ref 2a



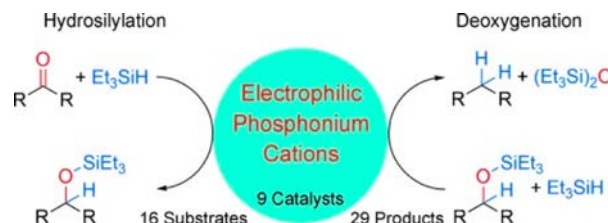
フルオロホスホニウムをルイス酸とした
フルオロアルカンの触媒的脱フッ素化

Ref 2b



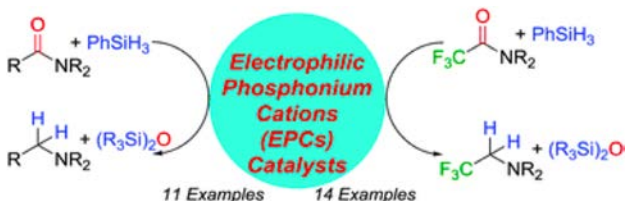
フルオロホスホニウムをルイス酸とした
フッ化ベンジルの置換反応

Ref 2c



フルオロホスホニウムをルイス酸とした
ケトンの脱酸素還元反応

Ref 2d



フルオロホスホニウムをルイス酸とした
アミドの脱酸素還元反応

Ref 2e



フルオロホスホニウムをルイス酸としたFLP
(Frustrated Lewis Pair)で水素分子切断反応

Download this article
PDF format

Article HTML

Supplementary files

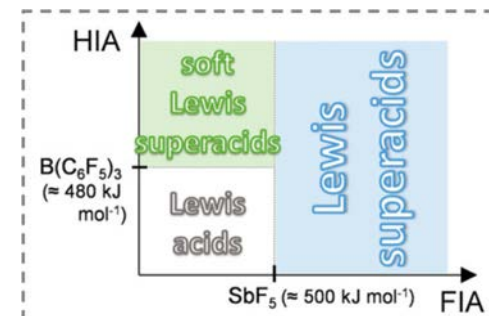
Supplementary information
PDF (45330)

Crystal structure data
CIF (850)

Notes and references

- (a) T. Werner *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 1469-1481 [CrossRef] [CAS] [PubMed]. (b) T. Mukaiyama, S. Matsui and K. Kashiwagi, *Chem. Lett.*, 1989, **18**, 993-996 [CrossRef] [CAS] [PubMed]. (c) T. Mukaiyama, K. Kashiwagi and S. Matsui, *Chem. Lett.*, 1989, **18**, 1397-1400 [CrossRef] [CAS] [PubMed].
- (a) C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky and D. W. Stephan, *Science*, 2013, **341**, 1374-1377 [CrossRef] [CAS] [PubMed]. (b) J. Zhu, M. Pérez and D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 8448-8451 [CrossRef] [CAS] [PubMed]. (c) M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme and D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 8250-8254 [CrossRef] [CAS] [PubMed]. (d) A. Augurusa, M. Mehta, M. Perez, J. Zhu and D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12195-12198 [RSC] [PubMed]. (e) T. vom Stein, M. Pérez, R. Dobrovetsky, D. Winkelhaus, C. B. Caputo and D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 10178-10182 [CrossRef] [CAS] [PubMed]. (f) M. Pérez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky and D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2014, **111**, 10917-10921 [CrossRef] [PubMed]. (g) J. M. Bayne and D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 765-774 [RSC] [PubMed].
- L. Greb *Chem.-Eur. J.*, 2018, **24**, 17881-17896 [CrossRef] [PubMed].

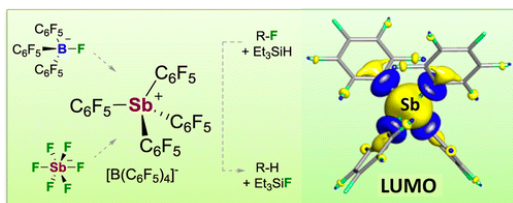
Ref 3



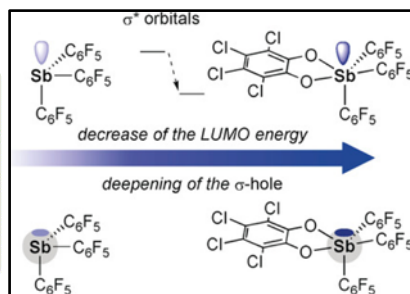
スーパールイス酸に関する総説
(本文中ではSbF₅のルイス酸性に言及)

Introduction 2: 15族ルイス酸、構造規定リン

Ref 4a,b

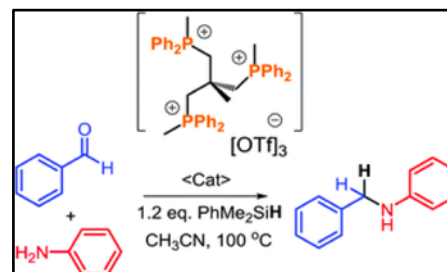


アンチモンルイス酸の合成に関する論文

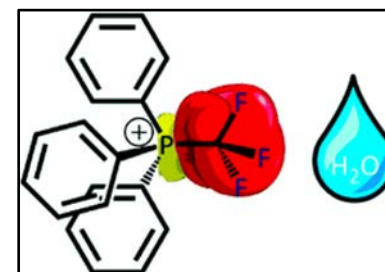


アンチモンルイス酸の合成に関する論文

Ref 5a,b: 水に安定なホスホニウムルイス酸触媒

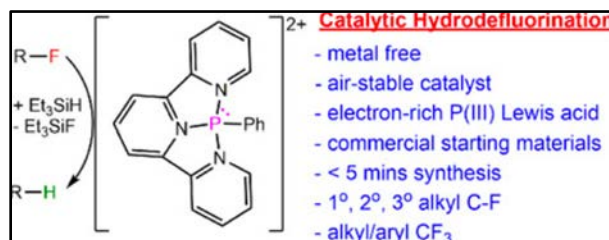


アルデヒドの還元的アミノ化

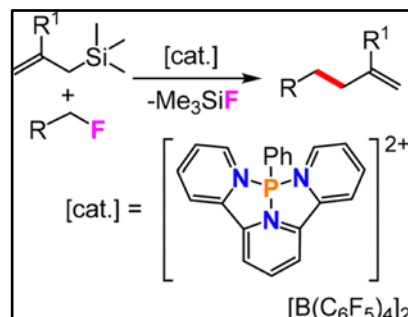


フルオロアルカンの脱フッ素化、フェノールのシリル保護、ケトンやイミンのヒドロシリル化

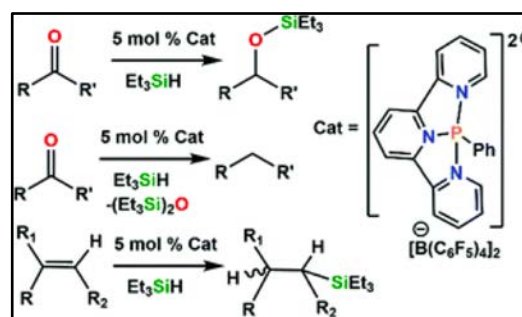
Ref 6a-c: リンのジカチオン触媒



フルオロアルカンの脱フッ素化

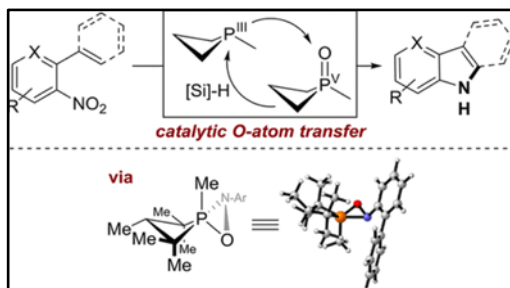


フッ化アルキルのアリル化

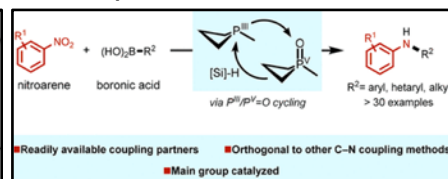


ヒドロシリル化、脱酸素還元

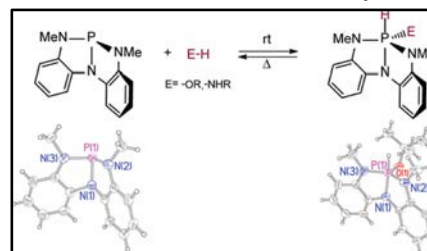
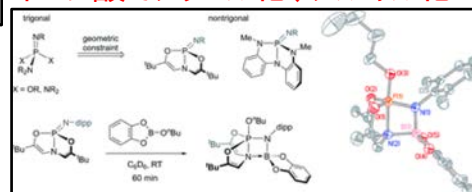
Ref 7a-d: 著者らの最近の論文(リンの構造規定による結合切断や触媒反応)



ニトロ基の還元を伴うインドールまたはカルバゾール合成

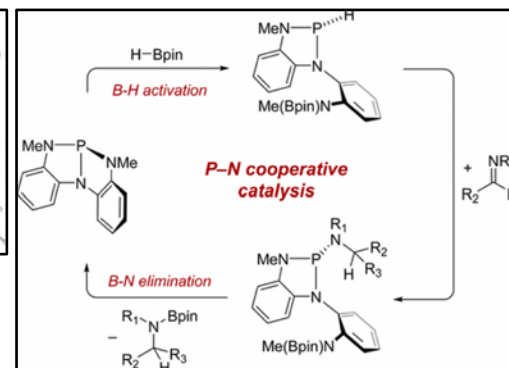


ニトロ基を還元しながらボロン酸でアリール化、アルキル化



P(III)へのO-HまたはN-H酸化的付加

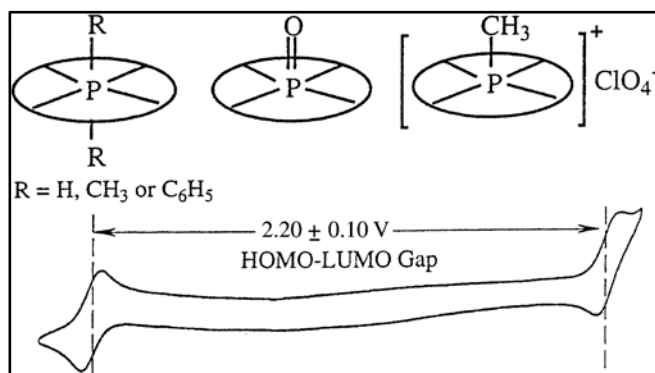
ホスファゼンへの1,2付加



イミンのヒドロホウ素化

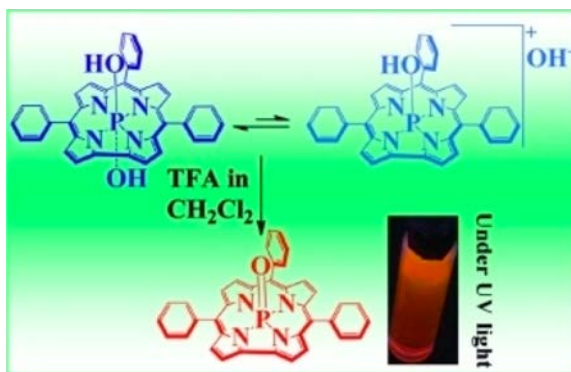
Introduction 3: リンの酸化還元を伴う触媒反応

Ref 8: コロールP=O



コロールへ導入したP=Oのルイス酸性

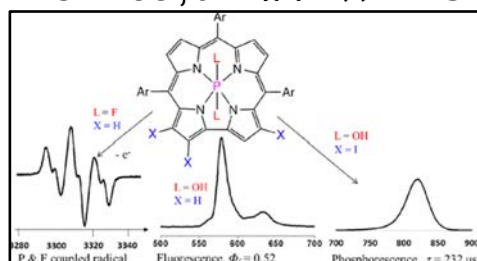
Ref 9: コロールP=O



コロールへ導入したP=Oのルイス酸性

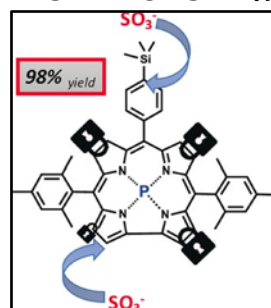
今回この論文を読む上での鍵
→どうやってリンのルイス酸性と
安定性を両立するのか

Ref 10a,b: コロールP=O

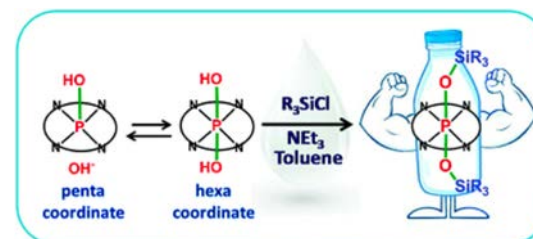


リン原子上でアピカル配位子の交換反応

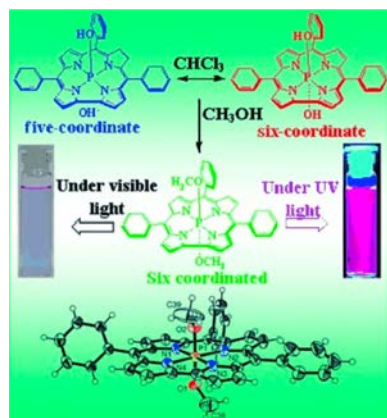
Ref 11a-e: コロールP=O



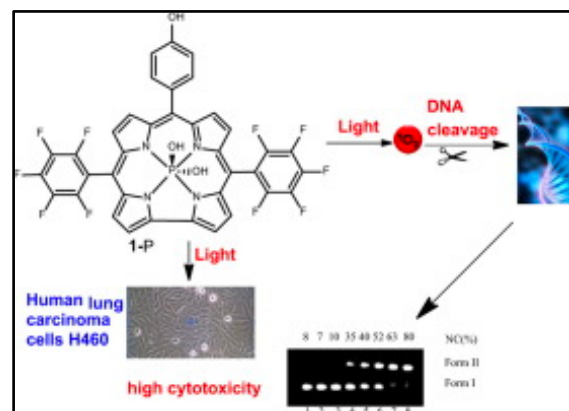
水溶性リン(V)含有
コロールの発光特性



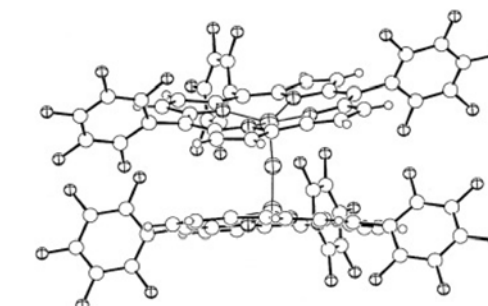
アキシアルにシロキシ基を入れることで
6配位構造の安定性が向上



リン原子上でアピカル配位子の交換反応



リン(V)含有コロールのDNAへの結合
と光によるDNA切断



コロールへのGe, Sn, P, Fe, Rhの導入

This Work 1: 5配位ホスホニウム塩の合成

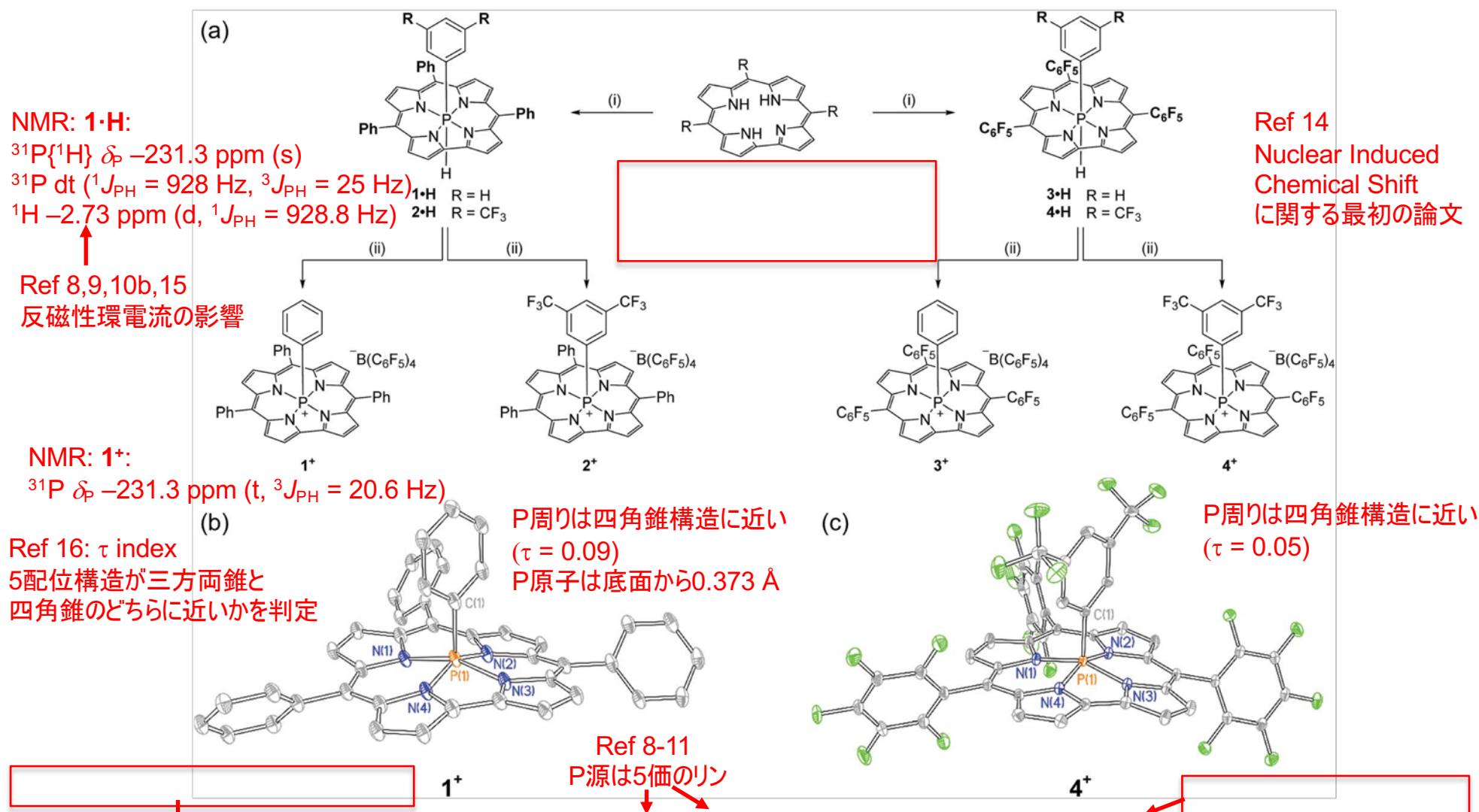


Fig. 1 (a) Synthetic path to phosphacorrolo salts 1^+ – 4^+ . (i) $PhPCl_4$ or 3,5– $(CF_3)_2C_6H_3PCl_4$, Et_3N , $PhMe$, Δ , 1 h; $[Bu_4N][BH(OAc)_3]$, $PhMe$, RT, overnight (ii) $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, CH_2Cl_2 , RT, 5 min. (b) X-ray structure of 1^+ . Counterions and hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are rendered at the 50% probability level. Selected bond lengths [Å], angles [°], and dihedrals [°]: P(1)–N_{avg} 1.804(6), P(1)–C(1) 1.819(3), N(1)–P(1)–N(3) 158.1(1), N(2)–P(1)–N(4) 152.9(1), N(1)–N(2)–N(3)–N(4) –3.38(1). (c) X-ray structure of 4^+ . Counterions and hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are rendered at the 50% probability level. Selected bond lengths [Å], angles [°], and dihedrals [°]: P(1)–N_{avg} 1.792(3), P(1)–C(1) 1.817(2), N(1)–P(1)–N(3) 158.21(7), N(2)–P(1)–N(4) 155.48(2), N(1)–N(2)–N(3)–N(4) 1.90(1).

This Work 2: ルイス酸性の判定

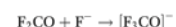
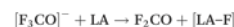
Gutmann-Beckett法による判定

((n-octyl)₃P=Oの配位前後の³¹P NMR化学シフト差で比較)

Table 1 Summary of important metrics for phosphacorroles 1⁺–4⁺

Compound	³¹ P δ (ppm) ^a	ε _{LUMO+N} (eV) ^b	FIA (kJ mol ⁻¹) ^c	GEI (eV) ^d	Δδ (ppm) ^{a,e}	K _d (μM) ^f
1 ⁺	−97.1	−1.47	274	3.75	2.0	2660 ± 90
2 ⁺	−102.2	−1.72	295	3.90	13.6	30.1 ± 0.7
3 ⁺	−95.2	−1.85	298	4.23	15.3	26 ± 1
4 ⁺	−100.3	−2.31 ^g	343 ^g	4.53 ^g	21.3	11.3 ± 0.4

^a Chemical shift externally referenced to 85% H₃PO₄. Spectra recorded in CD₂Cl₂ at 293 K. ^b Computed at the B3LYP/def2-TZVP/CPCM(CH₂Cl₂)/B3LYP/def2-TZVP level. The orbital with appropriate symmetry was LUMO+N, where N = 3 (1⁺), 4 (2⁺), 2 (3⁺), 3 (4⁺). ^c Computed according to Christie's pseudoisodesmic method²⁸ at the B3LYP/def2-TZVP/CPCM(CH₂Cl₂)/B3LYP/def2-TZVP level. ^d Computed at the B3LYP/def2-TZVP/CPCM(CH₂Cl₂)/B3LYP/def2-TZVP level as described by Stephan *et al.*¹² ^e Change in ³¹P NMR chemical shift of (n-octyl)₃P=O. ^f Measurements are bracketed by one standard error. ^g Values obtained at the B3LYP/def2-TZVP/CPCM(CH₂Cl₂)/B3LYP/def2-SVP level of theory.



Ref 12

Global electrophilicity indexに関する論文

置換基にフッ素が

解離平衡定数で比較 ← 増えるほど増大しているが今回は小さく出てしまっている

Hillの式(ref 23)に従って
(n-octyl)₃P=Oの配位の
解離平衡定数を算出
→表のK_dを求めた

$$\text{Fractional occupancy} = \frac{[\text{Oct}_3\text{PO}]_{\text{eq}}^n}{K_d^n + [\text{Oct}_3\text{PO}]_{\text{eq}}^n}$$

DFT計算により

LUMO+3にP上の空軌道

外部からの配位を受けやすい構造

P上の空軌道は主にPN結合のσ*の寄与
→水の付加からの置換基の脱離は不可
→水で分解しにくいはず

FIA (fluoride ion affinity)も計算
K_dと相関あり(Table 1)

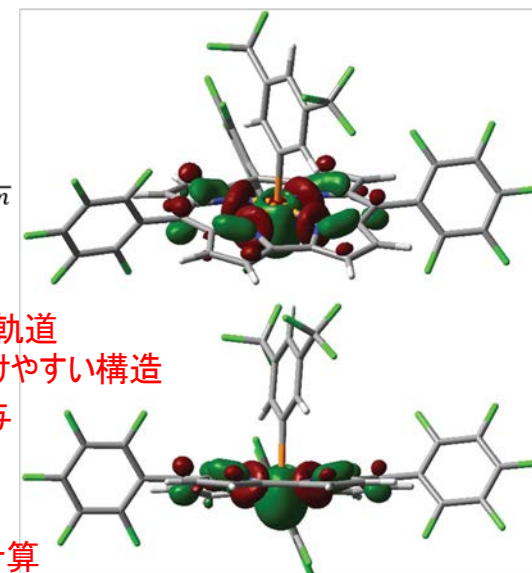


Fig. 3 Kohn-Sham orbital LUMO+3 for 4⁺ (top: in perspective; bottom: side-on view) computed at the B3LYP/def2-TZVP//B3LYP/def2-SVP level.

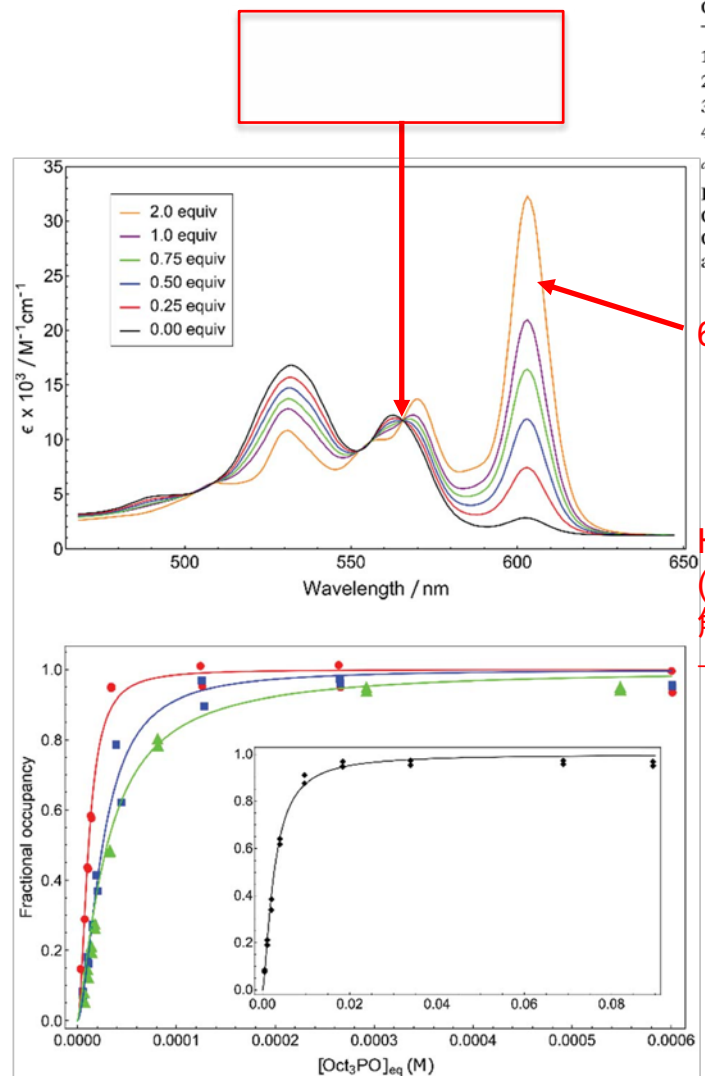
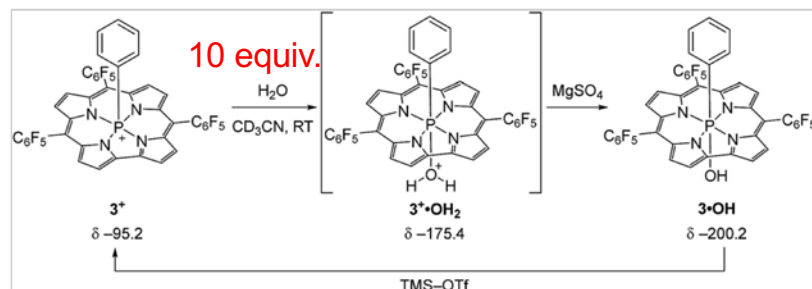


Fig. 2 (top) Q-band region of 4⁺ upon titration with 0 to 2 equiv. of (n-octyl)₃P=O in CH₂Cl₂. (bottom) Binding isotherms for (n-octyl)₃P=O with 4⁺ (red, circle), 3⁺ (blue, square), 2⁺ (green, triangle), and (inset) 1⁺ (black, diamond).

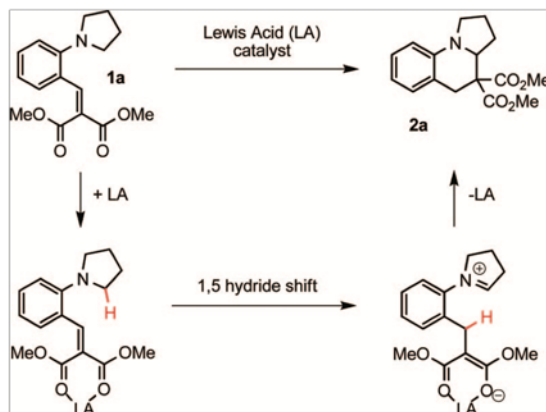
This Work 3: Temperature-Dependent Selectivity



Scheme 2 Reaction of water with 3^+ and formation of putative water adduct $3^+ \cdot OH_2$. Deprotonation by $MgSO_4$ gives product $3 \cdot OH$, which is reactivated to 3^+ by TMS-OTf.

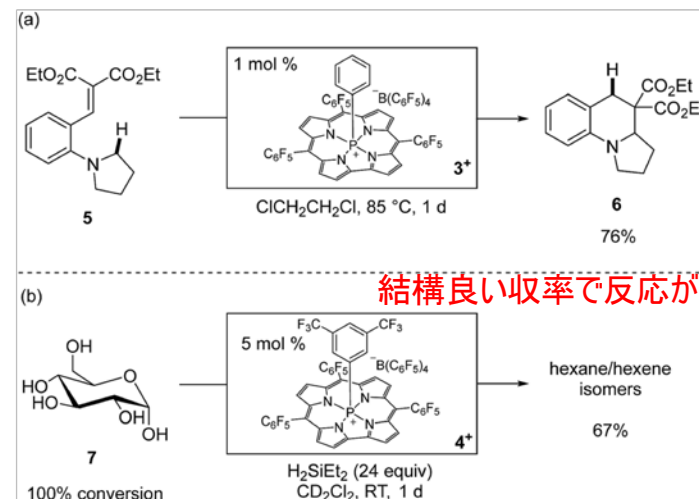
10当量の水の存在下で分解は見られず
 ^{31}P NMRでは単一の化合物 = $3 \cdot OH_2$ か?
 弱い塩基 ($MgSO_4$) の添加でプロトンが抜けてOH体に
 Me_3SiOTf の添加で脱OHして 3^+ が再生

Ref 31: ルイス酸触媒による
 ジアルキルアニリンの環化反応



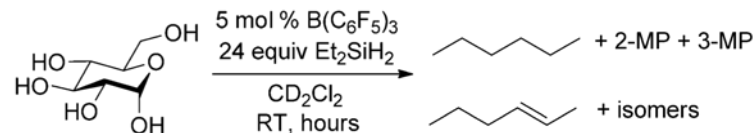
Ref 30: ルイス酸触媒反応の総説

本文: カチオン 1^+ , 2^+ でケトンのヒドロシリル化 & 脱酸素は進行
 → さらに難易度の高い反応に挑戦



Scheme 3 (a) Reaction was performed on a 1.0 mmol scale. Isolated yield is reported. (b) Reaction was performed with 0.1 mmol of ^{13}C -glucose. Quantitative ^{13}C NMR yields are reported. The ratio of products is 27 : 22 : 14 : 4 *n*-hexane : 3-methylpentane : 2-methylpentane : hexenes.

Ref 32: ルイス酸触媒による
 糖の脱酸素化反応



Scheme 1. Example of $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilylative carbohydrate deoxygenation. 2-MP = 2-methylpentane, 3-MP = 3-methylpentane.

Other Experiments and Next Approach

他の実験により何かわかるか？

次のアプローチはどうすべきか？ → そのために何を調べてみる？

最後に: レポート課題について

s-またはp-ブロック元素の化合物の化学に関する2018年以降の論文を読み、
(論文はこれらの原子が直接反応や物性に関わることを観測しているものを選んでください
例: 新奇典型元素化合物の合成・典型元素の酸化還元・典型元素の関わる光電子物性・典型元素触媒、など)
以下の点に関して講義資料と同様、A4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、
WORDおよびPDFの両方を2019/8/17(土)までに山下へメールで提出

makoto@oec.chembio.nagoya-u.ac.jp

以下の各項目は後ろに行けば行くほど重要です

- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？(イントロ参考文献の半分以上はまとめよう)
TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明の形でまとめる。総説等は図不要。入手不可な文献は省略可。
- ・この論文において得られた結果は何か？論文に出てくる結果を全て示せ。
直訳ではなく講義プリントのように図を最大限活用して簡潔に説明せよ。
- ・得られた結果を説明するための他の実験を提案し、
それで何がわかるかを理由と共に説明せよ。参考文献があると尚良い。
- ・自分ならこの論文をどう改良してさらに次のアプローチを考えるか？
その目的およびそれが可能な根拠を明確に示して説明せよ。
またそのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文や
SciFinderから探して実現可能性に関して論ぜよ。

ただし他の人と論文が重なってはダメです。

読むべき論文を決定した時点で山下へメールしてテーマの妥当性・重複の有無を確認すること。

メール本文に論文タイトルを書き、該当PDFを添付してメールを送って下さい。

山下のOKが出てからレポート作成を開始してください(半日以内には返信します)。

早く確認すればするほど論文を読む時間は増えるし、重複の可能性も少ない。

ラボの同級生・先輩・後輩・教員とのディスカッションを推奨しますが

最終的に自分の力で書ききることが最も自分の身になります。

成績評価はレポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます
(=全員Aも全員Eもありうる)

採点済み過去レポートを以下ウェブサイトにあります。

パスワードは全て3335

<http://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/docs.html>