最先端有機元素化学①:最新論文からのトピックス

Main Group Redox Catalysis: Reversible PIII/PV Redox Cycling at a Phosphorus Platform

Dunn, N. L.; Ha, M.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11330-11333.

Abstract: A planar, trivalent phosphorus compound is shown to undergo reversible two-electron redox cycling (P^{III}/P^V) enabling its use as catalyst for a transfer hydrogenation reaction. The trivalent phosphorus compound activates ammonia-borane to furnish a 10-P-5 dihydridophosphorane, which in turn is shown to transfer hydrogen cleanly to azobenzene, yielding diphenylhydrazine and regenerating the initial trivalent phosphorus species. This result constitutes a rare example of two-electron redox catalysis at a main group compound and suggests broader potential for this nonmetal platform to support bond-modifying redox catalysis of the type dominated by transition metal catalysts.





Prof. Radosevich Pennsylvania State University

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・典型元素の酸化還元を利用した触媒
- ・リン原子が可逆的に3価と5価になる

Abstractから読み取れること

・水素移動反応の話

・アンモニアボランが活性化されて10-P-5という化学種ができる

・アゾベンゼンが水素化されてヒドラジンになる

・非金属系で2電子の酸化還元は珍しく、応用の可能性は広い



Introduction: 遷移金属と典型元素の反応性比較

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

Refs 1-5は均一系触媒による有機合成化学反応の総説類 Refs 6-8は均一系触媒反応にかかる遷移金属化合物の第一配位圏内での素反応についての総説類



Acc. Chem. Res. 1991, 24, 202.

Chemistry of Hypervalent Compounds; Wiley VCH: New York, **1999**. Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds; Elsevier: Oxford; **1998**.

Introduction 2: 典型元素の酸化還元や触媒利用





This Work 1: Synthesis of dihydrophosphorane



This Work 2: Elementary Reaction of 3

3とアゾベンゼンの反応



40°C, 19 hで72±5%の転化率 63±5%の収率でPhNH-NHPhが生成 副生成物および中間体は観測されず いずれもNMRスペクトルで確認

反応速度測定

¹H NMRにて**3**の⁴Buシグナルの減衰を追跡 CD₃CN溶媒中で擬一次反応条件を設定 =大過剰のアゾベンゼン存在下で反応

3の減少は以下の式で示される

 $-\frac{d[3]}{dt} = k_1[3][Ph_2N_2]$

アゾベンゼンが大過剰にある =反応が進行しても[Ph₂N₂]が

ほとんど変わらない

=[Ph_2N_2]は定数とみなせるので $k_{obs} = k_1[Ph_2N_2]$ とおけば

 $-\frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = k_{obs}[\mathbf{3}]$ となる

これは一次反応速度式なので 時間0から*t*で微分方程式を解けば

In [**3**] = - k_{obs}t + In [**3**]₀となる



This Work 3: Catalytic Hydrogen Transfer by Using 3



^{*a*}Loading relative to azobenzene substrate. ^{*b*}Determined by₁H NMR of crude reaction mixtures. Error estimate $\pm 5\%$.

反応溶液の³¹P NMR追跡



Figure 4. Evolution of phosphorus species during transfer hydrogenation catalysis with 1 (Table 1, entry 3). Time-stacked ³¹P NMR spectra at t = 0, 3, 8, and 48 h. See SI for full, unabridged spectra.

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?

ーつの解答:同じ筆者らの続編(N-H結合切断への展開) McCarthy, S. M.; Lin, Y.-C.; Devarajan, D.; Chang, J. W.; Yennawar, H. P.; Rioux, R. M.; Ess, D. H.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4640-4650.

次週の宿題

He, G.; Torres Delgado, W.; Schatz, D. J.; Merten, C.; Mohammadpour, A.; Mayr, L.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Brown, A.; Shankar, K.; Rivard, E. "Coaxing Solid-State Phosphorescence from Tellurophenes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4587.