

## かご型ホスフィン配位子SMAPが空気酸化されにくい理由に関する理論的研究

北大院理<sup>1</sup>, 北大院総化<sup>2</sup>

○住谷陽輔<sup>1</sup>, 坂智尋<sup>2</sup>, 市野智也<sup>1</sup>, 前田理<sup>1</sup>

### Theoretical study on the air-stability of a caged trialkylphosphine ligand (SMAP)

○Yosuke Sumiya<sup>1</sup>, Chihiro Saka<sup>2</sup>, Tomoya Ichino<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

**【 Abstract 】** Oxidation mechanisms of trimethylphosphine ( $\text{Me}_3\text{P}$ ) and a caged trialkylphosphine (SMAP; silicon-constrained monodentate alkylphosphine) were elucidated using density functional theory calculations.  $\text{Me}_3\text{P}$  is flammable in air, whereas SMAP is air-stable. We discussed the difference of air-stability based on their oxidation mechanisms.  $\text{Me}_3\text{P}$  reacts with oxygen and generates Me radical and  $\text{Me}_2\text{PO}$  radical. Each radical species forms a catalytic cycle capable of promoting a reaction between  $\text{Me}_3\text{P}$  and oxygen. In case of SMAP, the caged structure is broken and a biradical is generated. The biradical is formed since the caged structure connects two radical parts. A cage closure reaction proceeds from the biradical intermediate, and the radical sites quickly disappear; this prevents the radical catalytic cycles to occur efficiently. Therefore, we concluded that the caged structure prevents the radical catalytic cycles and contributes to the high air-stability of SMAP. We hope that these results will be a hint for synthesis of a new air-stable phosphine ligand.

**【序】**ホスフィン類は、リン原子上に非共有電子対をもち、遷移金属に対する配位子として利用される。特にトリメチルホスフィン( $\text{Me}_3\text{P}$ )は高い求核性や塩基性を示し、水や様々な有機溶媒に溶けるため、様々な用途に利用される。しかしながら、 $\text{Me}_3\text{P}$ は空気中に放置すると酸化され、自然発火することもあることから、取り扱いには注意が必要である。

一方、Silicon-constrained Monodentate AlkylPhosphine<sup>[1]</sup> (SMAP)などのかご型のホスフィン(図 1)は、 $\text{Me}_3\text{P}$  と対照的に空気中や酸素を含む溶液中でも酸化されないという特徴を有する。さらに SMAP は、立体的にも電子的にも  $\text{Me}_3\text{P}$  と類似しており、コンパクトな配位環境と高い電子供与性をもつ。Si 固体表面上に固定化された SMAP は Silica SMAP と呼ばれ、遷移金属と 1:1 錯体を形成する。Silica SMAP は反応点周りに広い空間を確保できるため、サイズの大きな基質でも接近できる。以上で述べたように、SMAP は  $\text{Me}_3\text{P}$  の欠点を克服し、様々な化学変換に応用されている。

上記のような  $\text{Me}_3\text{P}$  と SMAP の空気中での安定性の違いについて興味をもたれている。なぜ、かご型構造をもつホスフィンは空気中で安定なのだろうか？この問いに答えるため、本研究では  $\text{Me}_3\text{P}$  と SMAP(図 1, R=Me)の酸化反応経路を DFT 計算により探索した。

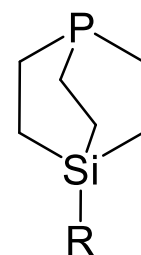


Fig. 1. SMAP

【計算方法】本研究における反応経路の計算には、反応経路自動探索法の1つである単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法<sup>[2]</sup>を用いた。また、SC-AFIR法では、非断熱遷移経路も探索できる。これを用いて、1重項と3重項のポテンシャルエネルギー曲面間の項間交差(ISC)経路も探索した。得られた遷移状態構造に対しては固有反応座標(IRC)計算を行った。電子状態計算には Gaussian09 を用いて、汎関数にはスピン非制限の B3LYP+D3、基底関数には 6-31+G(d,p)を用いた。

【結果・考察】アルキルホスフィンの酸化反応については、ラジカル連鎖反応による機構が提案されているが<sup>[3]</sup>、ラジカルが形成する開始段階についてはあまり検討されていない。そこで、ラジカル種が生成する全酸化機構を調べるため、 $\text{Me}_3\text{P}$  と  $\text{O}_2$  の反応経路を探索した。このとき、2回の項間交差を経て、2種のラジカル( $\text{Me}$  ラジカルと  $\text{Me}_2\text{PO}$  ラジカル)が生成する経路が得られた。各ラジカル種は  $\text{Me}_3\text{P}$  と  $\text{O}_2$  の反応を促進する触媒として機能する。 $\text{Me}$  ラジカルによる触媒サイクルは図2のように表せる。 $\text{Me}_2\text{PO}$  ラジカルの場合も同様の触媒サイクルが描ける。2種のラジカルが生成する経路の活性化自由エネルギーは大きく、室温で 131.8 kJ/mol であったが、ラジカル触媒サイクル中のエネルギー障壁は低く、少量のラジカル種によって十分に速くサイクルは進む。以上により、ラジカル種の生成する機構を含めた  $\text{Me}_3\text{P}$  の酸化反応機構の全貌を解明できた。

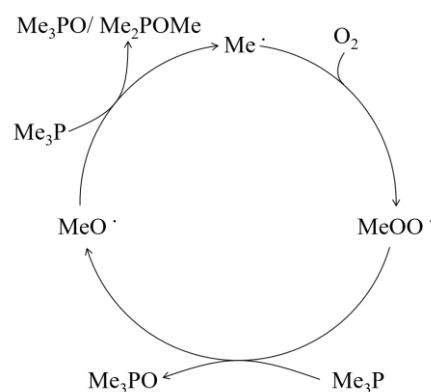


Fig. 2. Me radical catalytic cycle

SMAP と  $\text{O}_2$  の反応でも、 $\text{Me}_3\text{P}$  の場合と同様に、2回の項間交差を経て図1(b)のラジカルが生成した。この経路の活性化自由エネルギーは 132.9 kJ/mol であった。図3の分子は、分子内に2か所のラジカル部位をもつビラジカルとなっている。SMAP はかご型構造であるため、2つのラジカル部位は同一分子内に繋ぎとめられている。そのため、分子内でかごが閉じる反応が、それぞれのラジカル部位を利用したラジカル触媒サイクルと競合することになる。競合し得る各経路の活性化自由エネルギーを比較すると、分子内でかごが閉じる反応の選択性が 99.99%以上となった。従って SMAP の場合、ラジカル触媒サイクルは進行しない。そのため、SMAP の酸化反応はラジカルを使わない経路しか進行せず、非常に緩やかな反応(年単位)となる。この結果は、実験事実を矛盾なく説明できる。

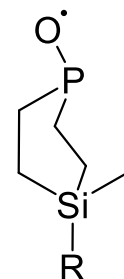


Fig. 3. Biradical

以上により、 $\text{Me}_3\text{P}$  と SMAP の酸化反応経路を明らかにした。また、SMAP のかご型構造はラジカル同士を結び付ける鎧(かすがい)のような役割を果たしており、 $\text{Me}_3\text{P}$  のようなラジカル触媒サイクルが起きないようにしていることを見出した。これが、SMAP の空気中における安定性の起源である。本研究結果は、空気中で安定なホスフィン配位子を設計する際の指針になると期待される。反応機構の詳細とエネルギープロファイルは当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] A. Ochida, K. Hara, H. Ito, M. Sawamura, *Org. Lett.* **5**, 2671 (2003).  
 [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).  
 [3] S. A. Buckler, *Org. Biological. Chem.* **22**, 3093 (1962).