

ERATO

# エチレンを原料に用いた1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ)エタン (DPPPE)誘導体の合成法

北海道大学化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)

特任准教授 美多 剛

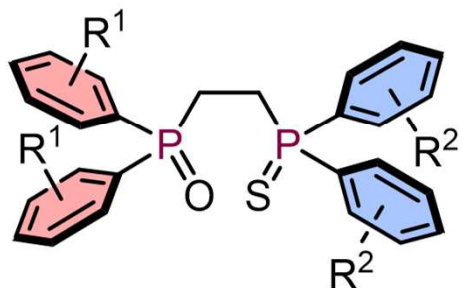
2023年1月20日

# 本技術の要点

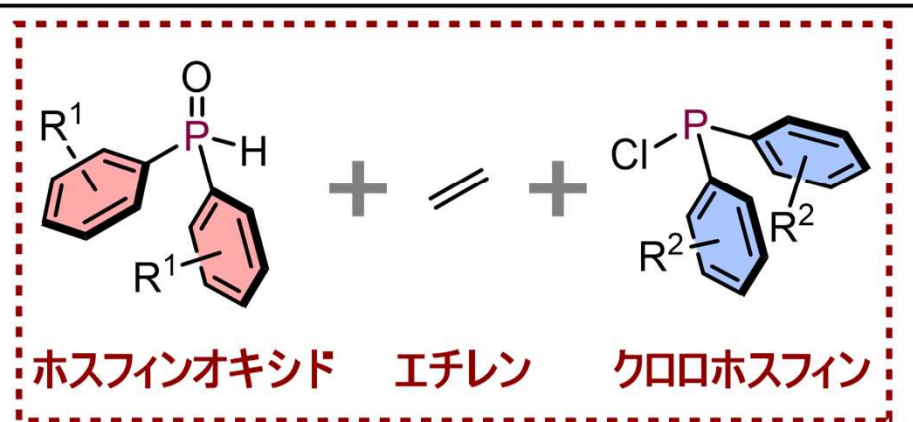
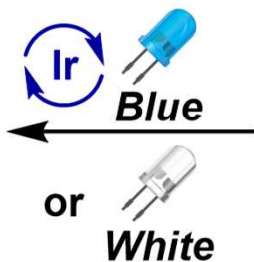
1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)骨格を持つ化合物、の新規合成法を開発。

計算結果を参考にして反応経路を考察し  
合成化学実験で実証

実験的具現化と簡便合成法の確立



非対称DPPE誘導体



ホスフィンオキシド エチレン クロロホスフィン

出発原料(3成分)

種々の置換基を有するDPPE誘導体を自由度高く合成可能

# DPPE

## (1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)



CAS RN, 製品コード, カテゴリ名などのキーワードを入力してください

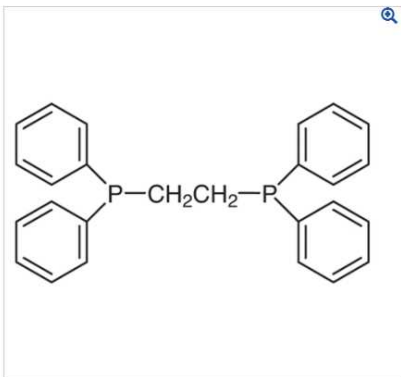
構造的検索

製品 ▾ 受託合成・開発・製造サービス ▾ 参考情報 ▾ サポート ▾

有機トランジスタの性能評価受託サービスを開始しました | 3月9日は「試験の日」です

CAS RN: 1663-45-2 | 製品コード: B1137

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane



純度 (試験方法) : >97.0%(GC/T)

別名:  
1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン  
エチレンビス(ジフェニルホスフィン)  
Ethylenebis(diphenylphosphine)

ドキュメント:

[SDS](#) | [規格表](#) | [試験成績書](#)・各種証明

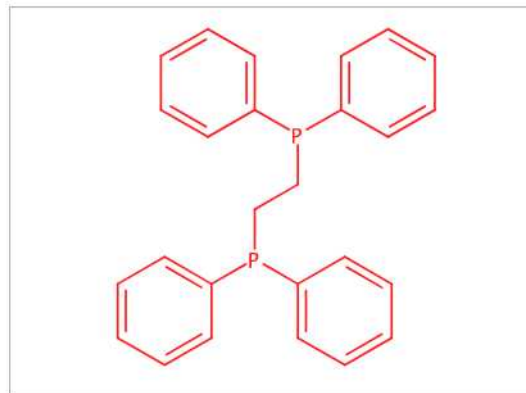
包装単位	価格	埼玉県(川口)倉庫
10G	¥4,700	≥20
25G	¥9,700	≥20

1. 1663-45-2

~5340



~112



$C_{26}H_{24}P_2$   
Phosphine, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis[1,1-diphenyl-

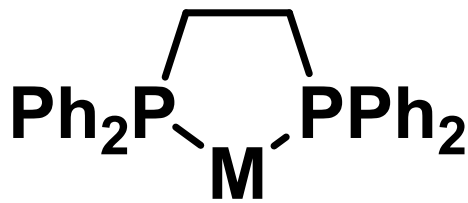
### Key Physical Properties

Regulatory Information

Spectra

Experimental Properties

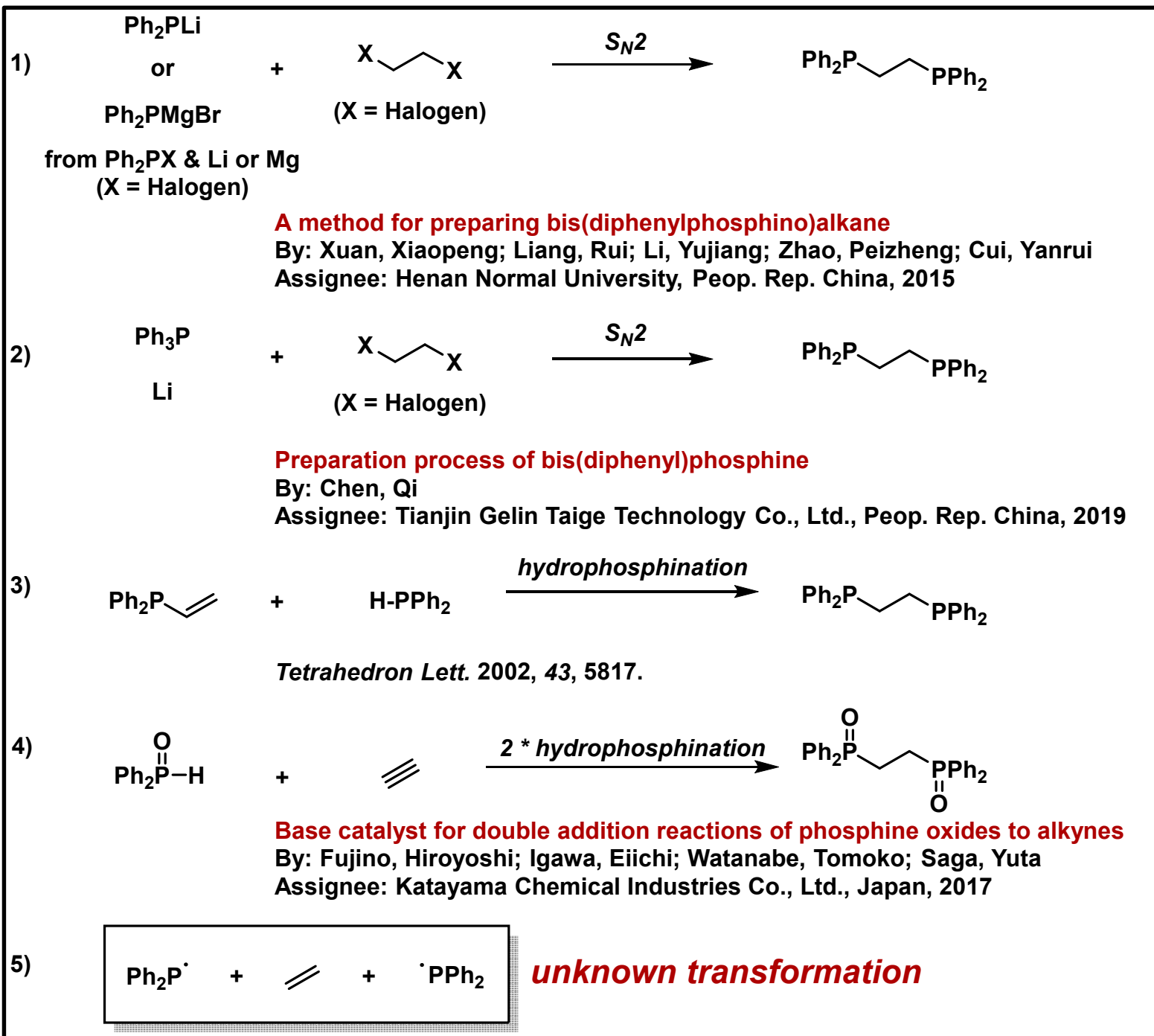
## 二座配位子



M = 遷移金属

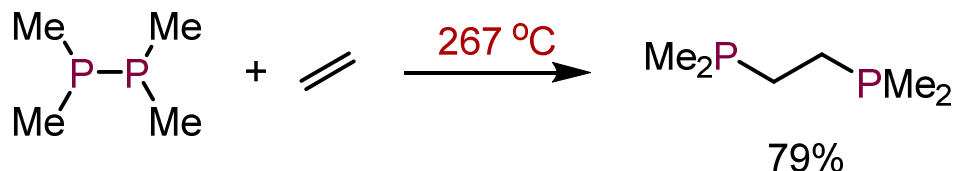
利用例: 錯体化合物の二座配位子  
⇒ 錯体触媒のリガンドとして利用

# DPPEの合成例



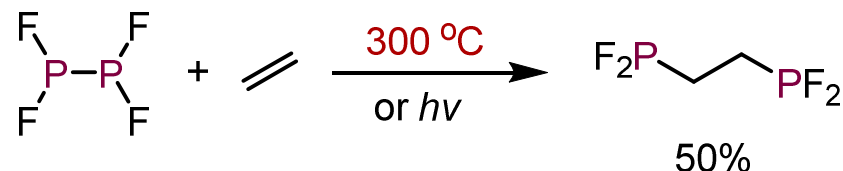
# ジホスフィンエタン骨格の合成例

## ▶ From tetramethyldiphosphine

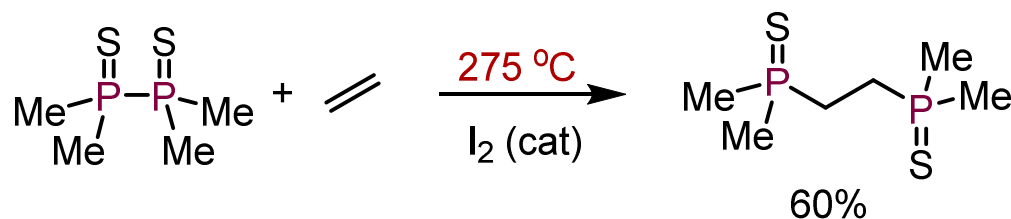


Burg, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2226-2231.

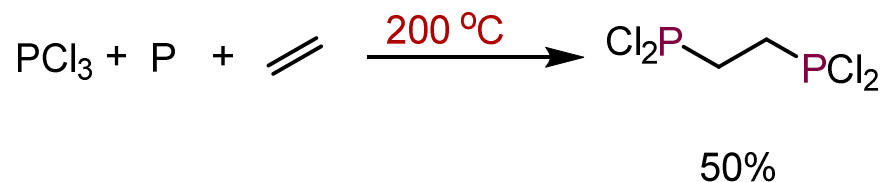
## ▶ From tetrahalodiphosphine



Morse, J. G. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8469-8470.



Parshall, G. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, 14, 291-292.



Leigh, G. J. *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 203-206.

- ▶ **Extremely harsh conditions** are required.
- ▶ Diphosphine derivatives are **unstable** under air.
- ▶ It is difficult to handle some of products due to **their instability**.

ジホスフィン化合物とエチレンの組合せからの合成例あり

⇔ 製造条件が過酷（高温反応要）

⇔ ジホスフィン化合物は空気中で不安定

# 従来技術とその問題点

## 二座配位子として利用されるDPPE

置換基を導入したDPPE誘導体は錯体触媒等の新機能発現の可能性

**DPPE骨格を有する化合物は合成上の制約が多い。**

- ・フェニル基等の芳香族基に導入できる置換基が限られる。  
⇒ 合成可能な芳香族ジホスフィン化合物が少ない。

- ・使用原料の安定性が低い。

ex.  $S_N2$ 反応等を利用した合成方法

⇒ 無水反応を要する原料化合物が必要。

ex. ジホスフィン化合物を原料化合物に利用した合成方法

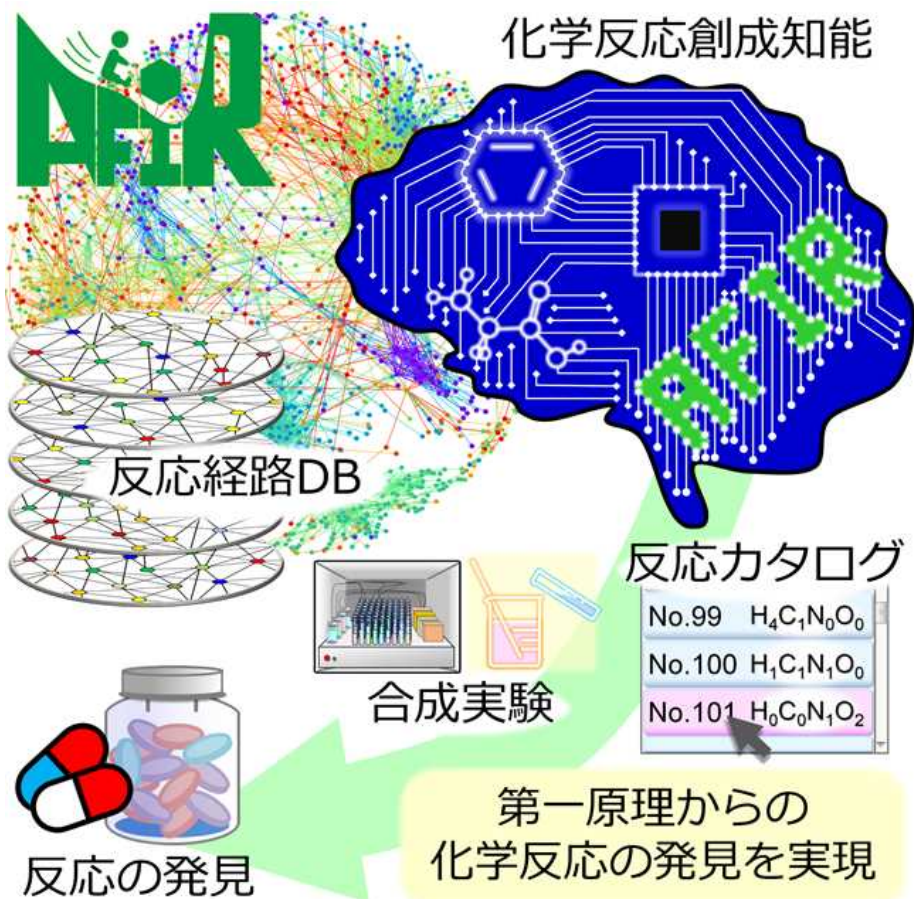
⇒ 原料化合物が不安定、かつ高温反応が必要

**自由度の高い、DPPE骨格を有する化合物の製法が必要**

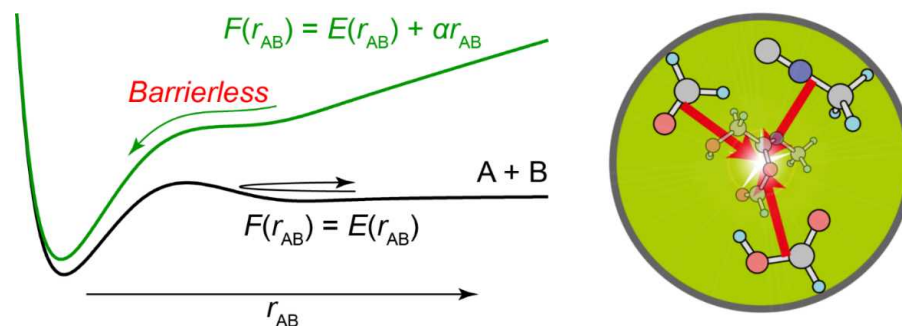
# ERATO 前田 化学反応創成知能プロジェクト

[現在進行中：採択期間 2019年～2025年]

AFIR法を用いた反応経路自動探索技術と組合せ最適化技術を基盤とし、未知反応を提案する「化学反応創成知能」創出へ

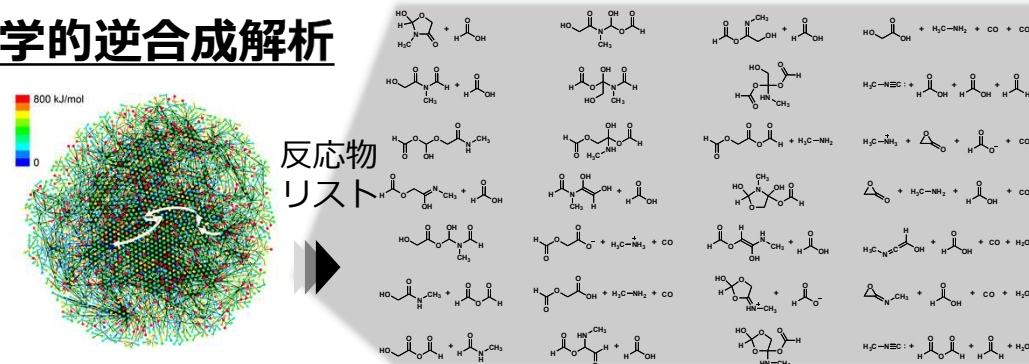


## 人工力誘起反応 (AFIR) 法



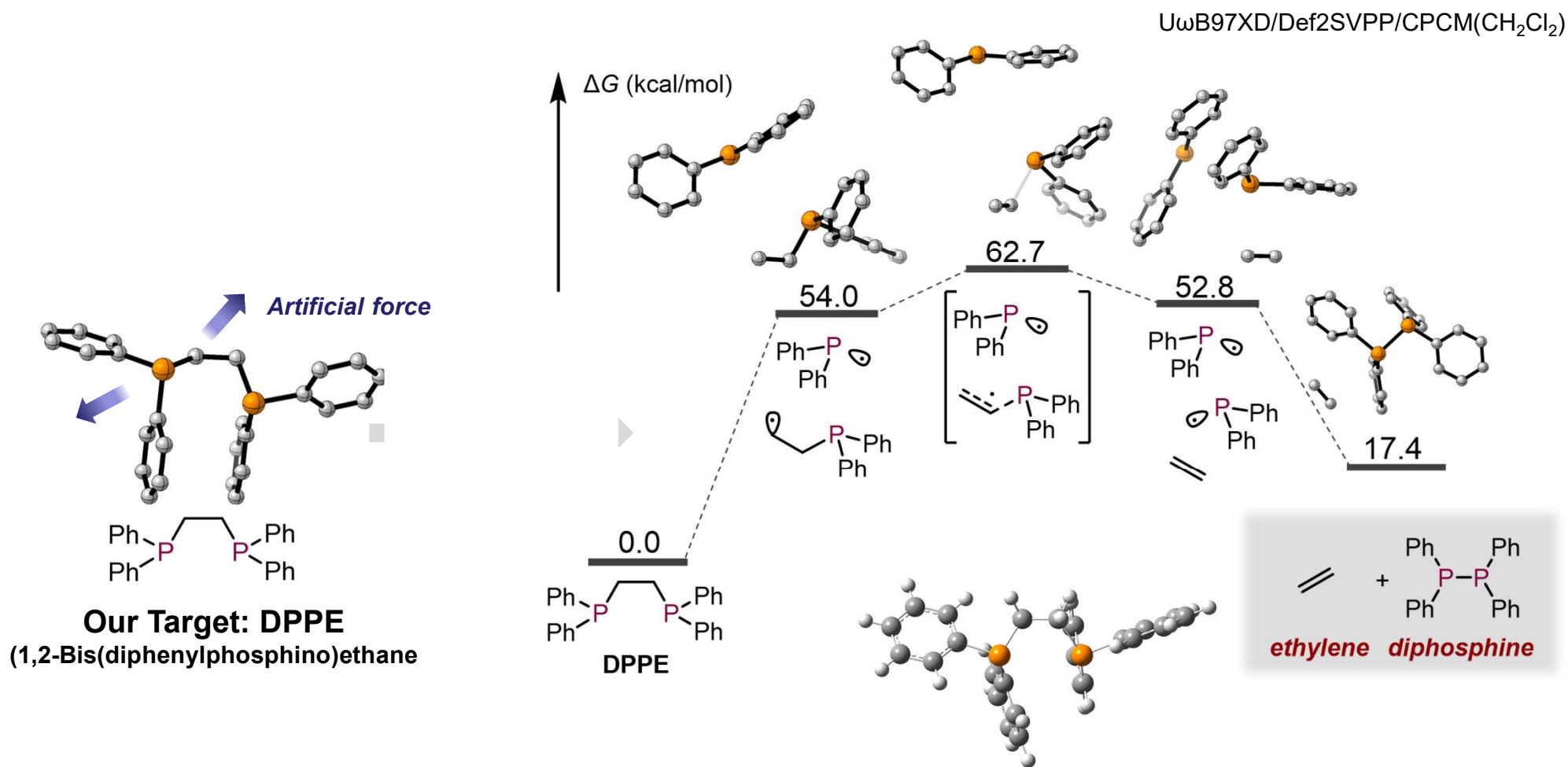
Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 241102

## 量子化学的逆合成解析



Sumiya, Y.; Harabuchi, Y.; Nagata, Y.; Maeda, S. *JACS Au* **2022**, 2, 1181-1188.

# AFIR法によるDPPEの逆合成



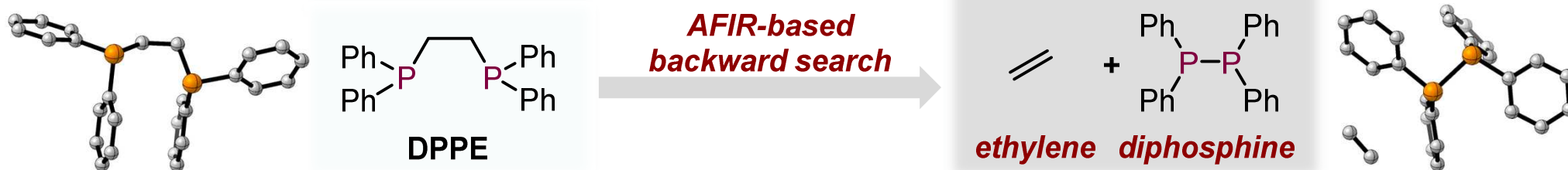
- ▶ The AFIR calculations suggested that DPPE could be synthesized from **ethylene** and the corresponding **diphosphine** via radical mechanism.

「エチレン」と2種の「ジホスフィン化合物」から合成可能と示唆



# 予測の検証と具現化(1)

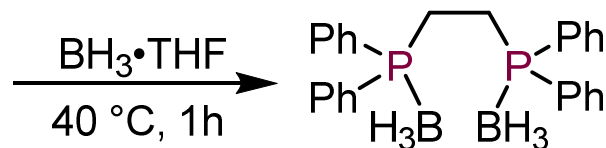
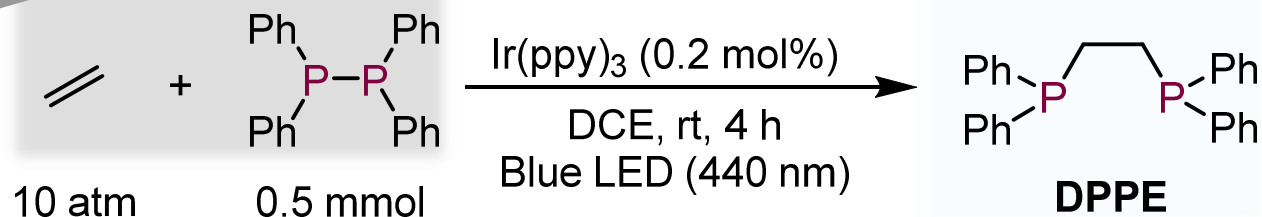
## ▶ Prediction



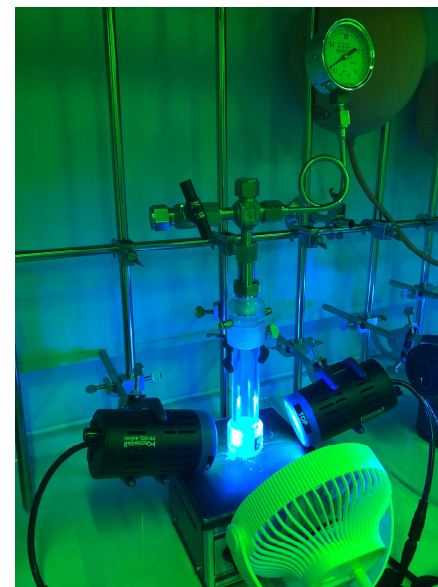
(予測) エチレンとジホスフィンとの光化学反応でDPPE合成可能

## ▶ Experiment

Prediction has succeeded.



**82% yield**

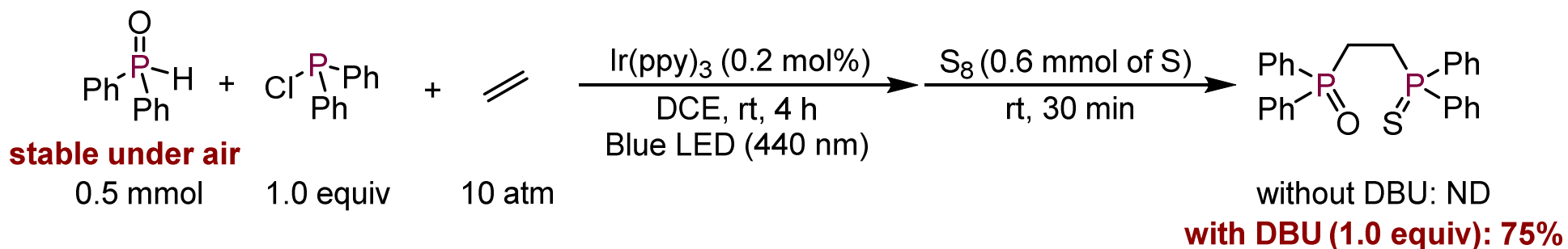
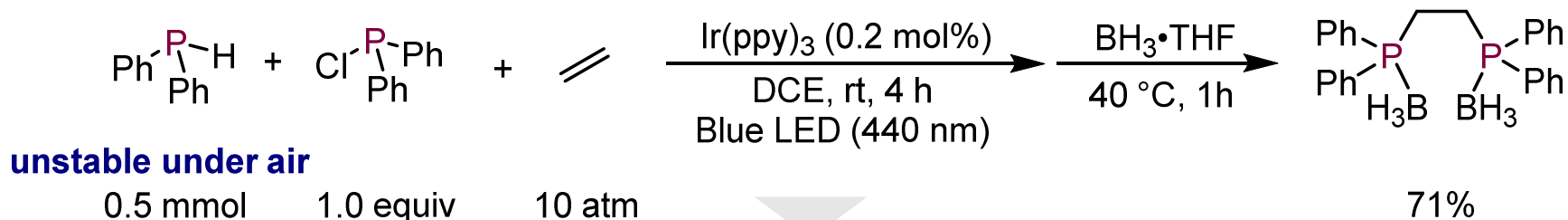
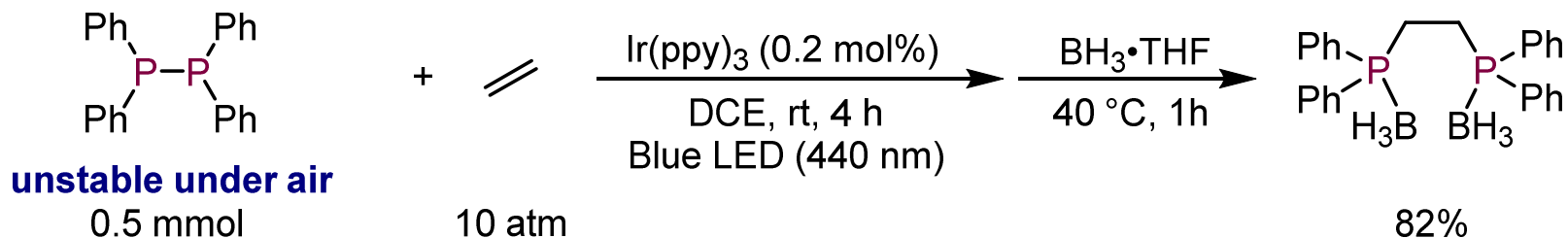


High-pressure photochemical reactor

(結果) 光化学反応でDPPEの合成を確認(ホウ素で保護してから単離精製を実施)

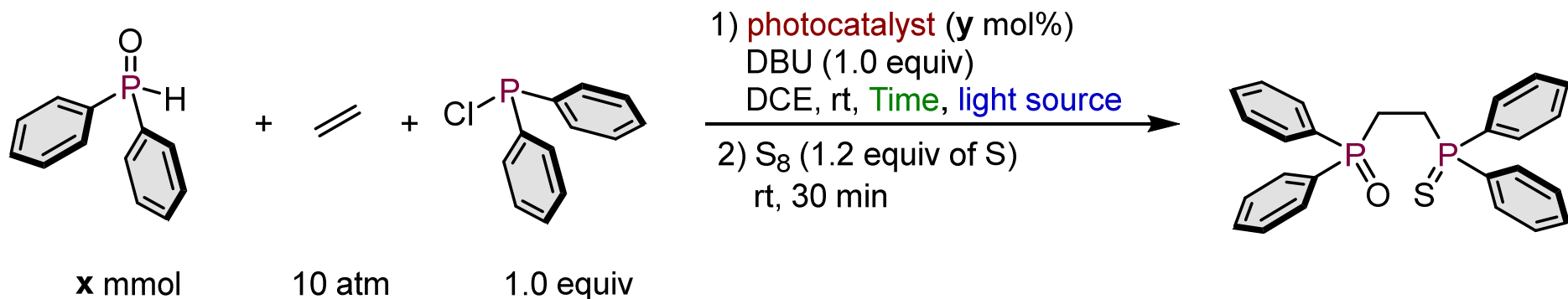
# 予測の検証と具現化(2)

## ▶ Experimental Validation



安定なホスフィンオキsid + 安定なハロゲン化ホスフィンからDPPE骨格を合成

# 反応条件検討

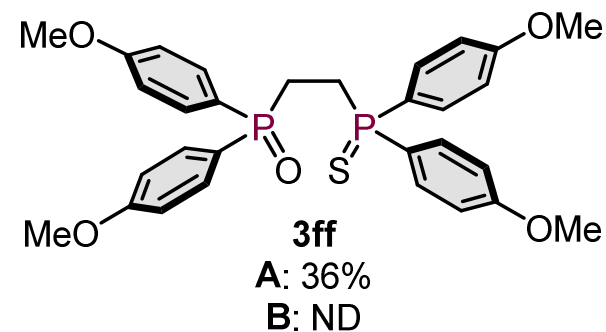
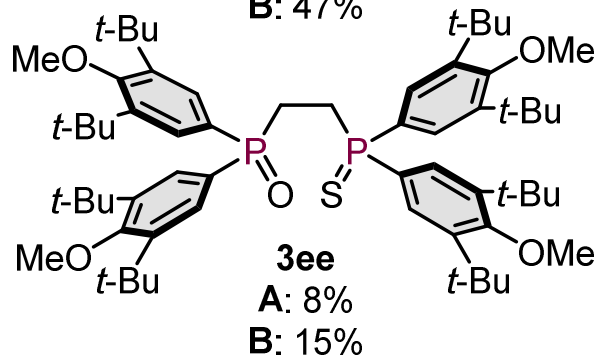
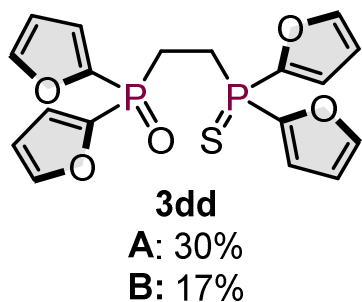
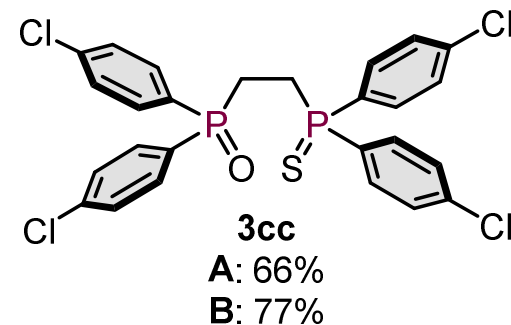
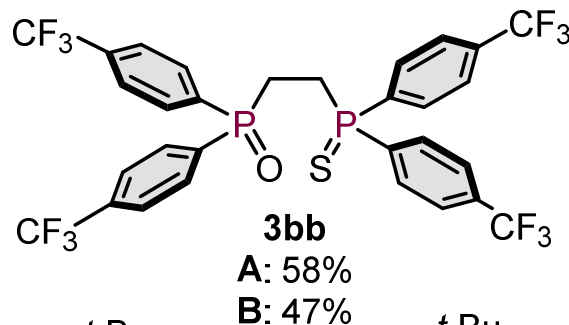
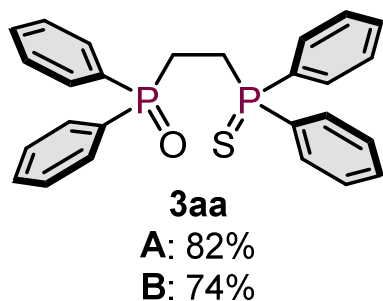
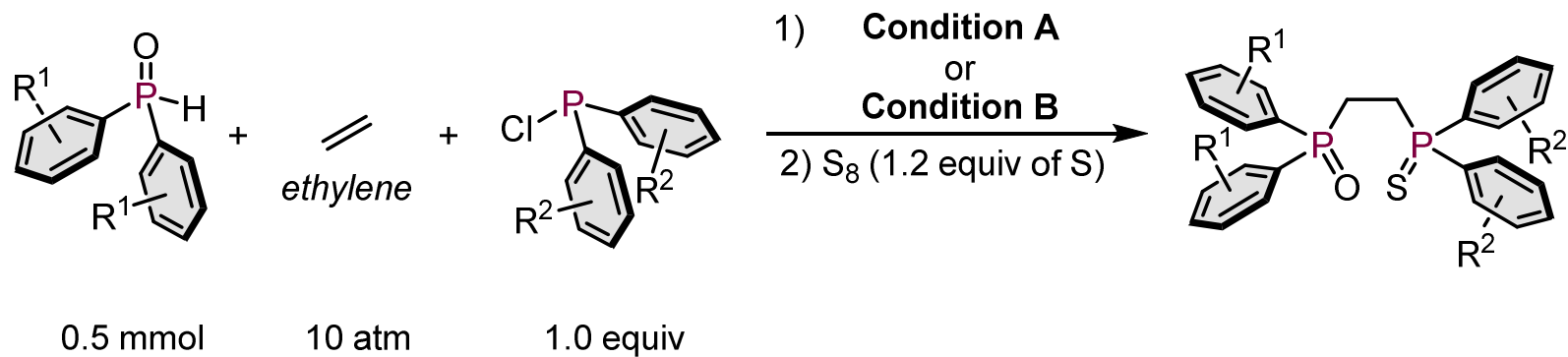


entry	photocatalyst	x	y	Time	light source	NMR yield / %
1	<i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub>	0.1	1	4	Blue LED (440 nm)	90
2	[Ir{dF(CF <sub>3</sub> )ppy} <sub>2</sub> (dtbbpy)]PF <sub>6</sub>	0.1	1	4	Blue LED (440 nm)	33
3	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (dtbbpy)]PF <sub>6</sub>	0.1	1	4	Blue LED (440 nm)	90
4	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	1	4	Blue LED (440 nm)	3
5	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (dtbbpy)]PF <sub>6</sub>	0.5	0.2	4	Blue LED (440 nm)	88 (82) <sup>a</sup>
6	—	0.1	—	4	Blue LED (440 nm)	74
7	—	0.1	—	4	White LED	65
8	—	0.5	—	24	White LED	(74) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Isolated yield

# DPPE骨格への置換基導入(1)

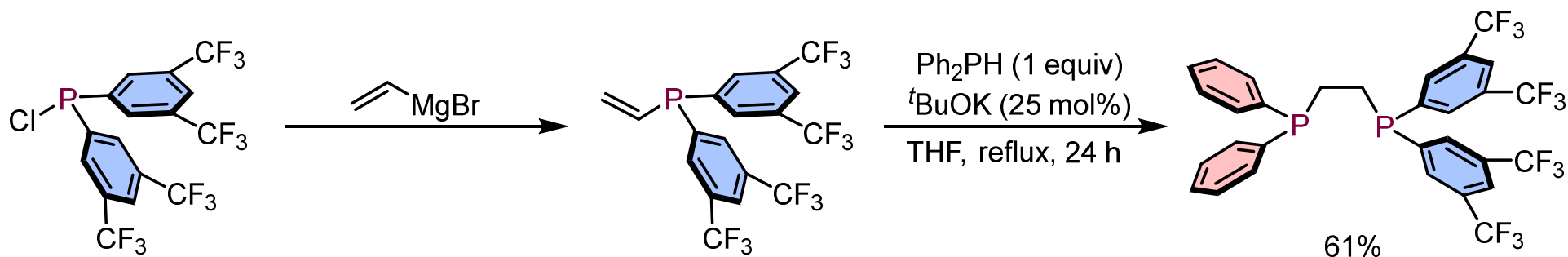
## -対称型化合物-



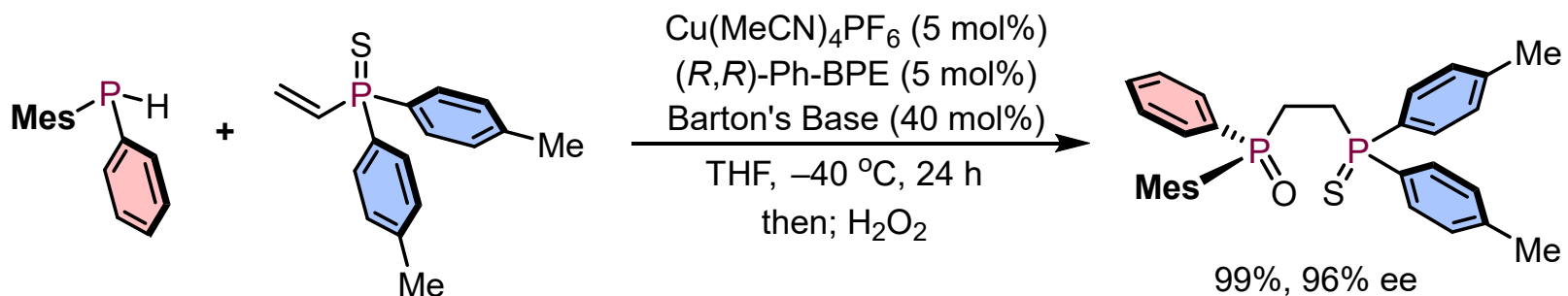
**Condition A:** [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub> (0.2 mol%), DBU(1.0 equiv), DCE, rt, 4 h, **Blue LED (440 nm)**

**Condition B:** DBU(1.0 equiv), DCE, rt, 24 h, **White LED (Tuna Sun)**

# (参考) 非対称DPPE合成法の公知技術



Casey, C. P. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11817-11825.  
Casey, C. P. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 63-70.



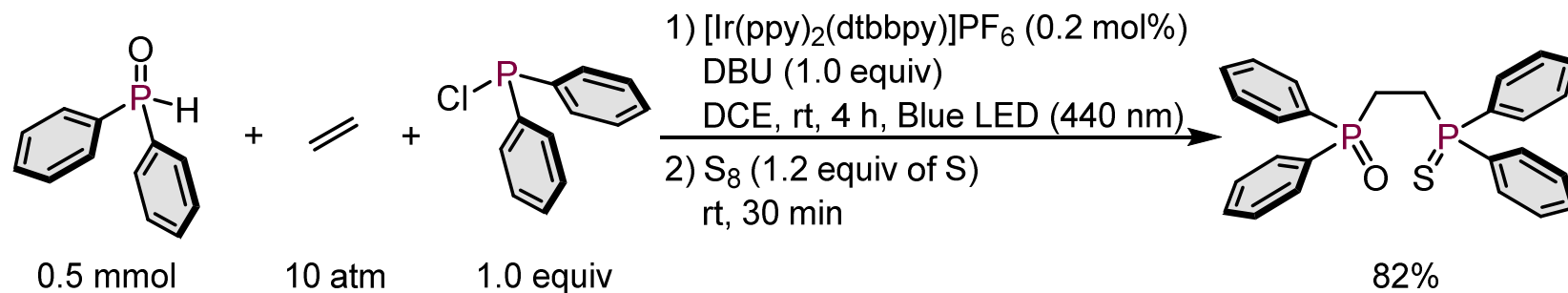
Yin, L. et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7057-7062.

従来、特に非対称DPPE誘導体の合成は、ほとんど達成されていない。

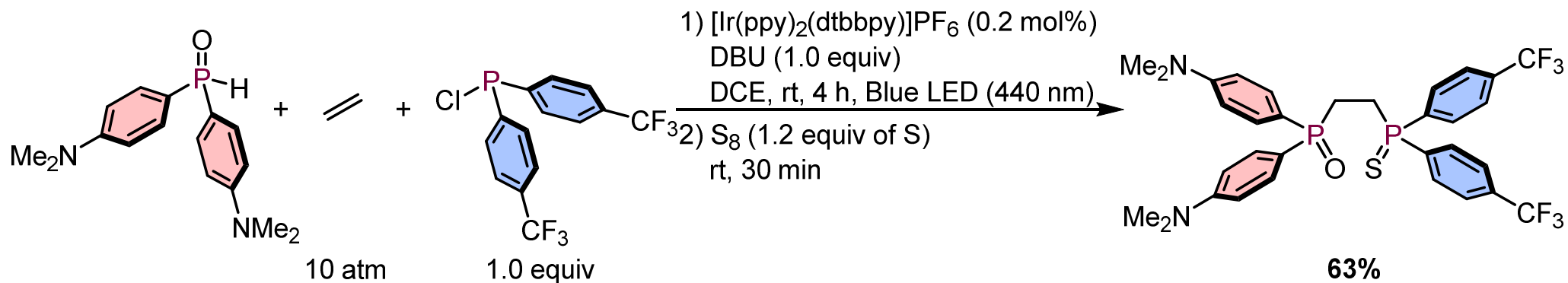
# DPPE骨格への置換基導入(2)

## -非対称DPPEへの展開-

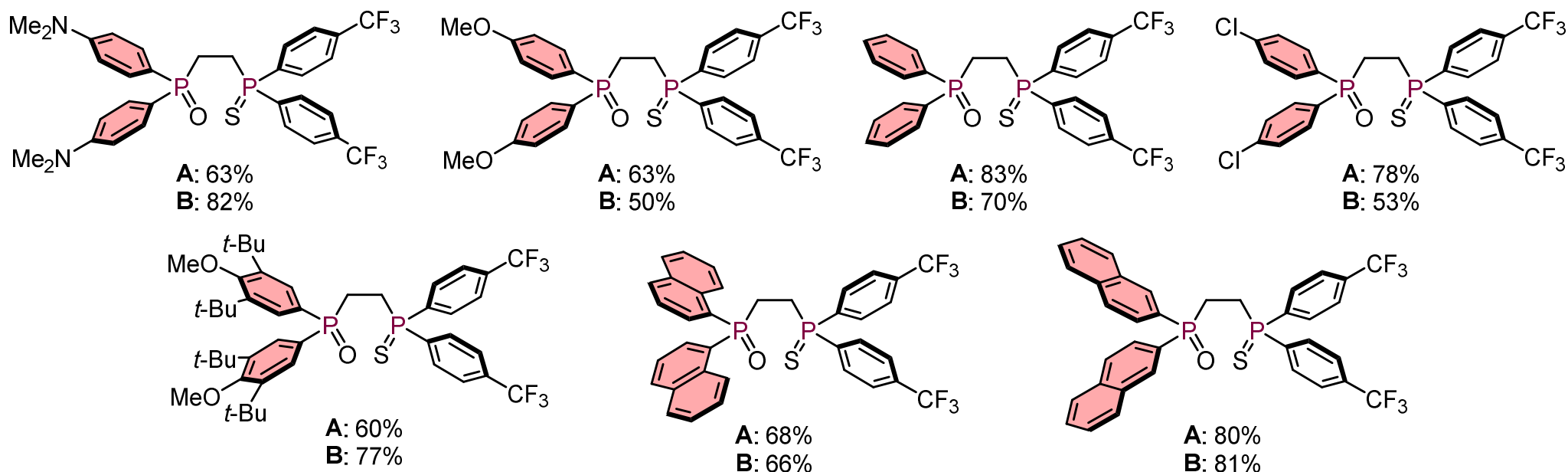
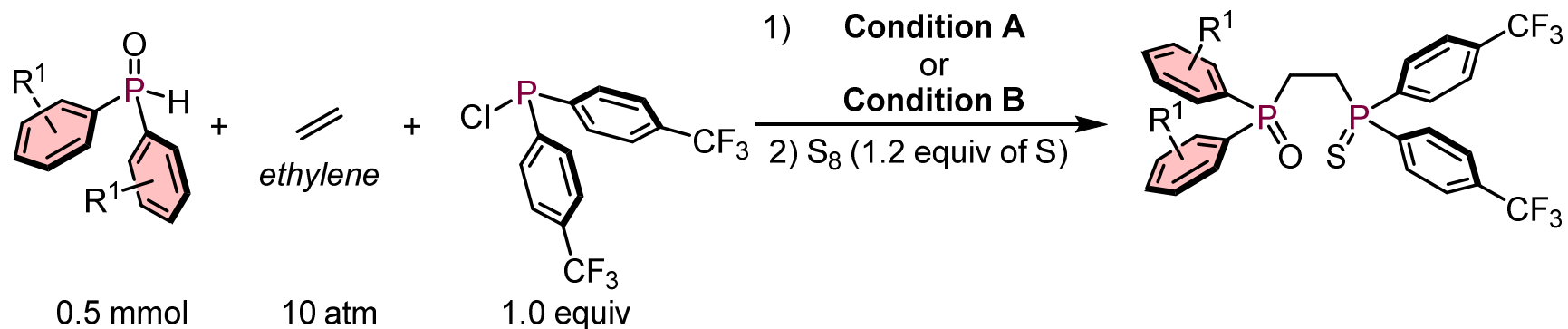
### ▶ Symmetric Substituents



### ▶ Unsymmetric Substituents



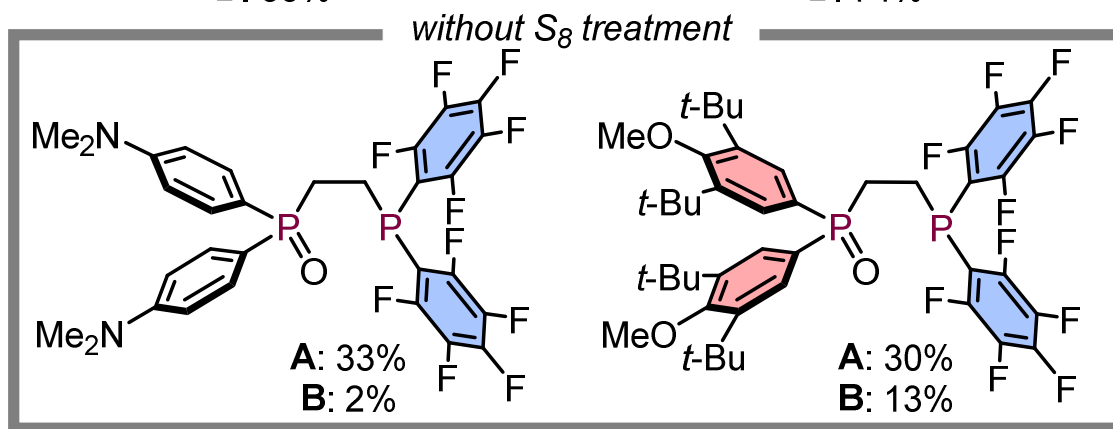
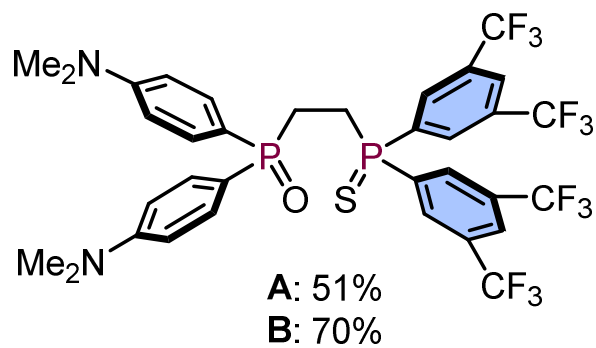
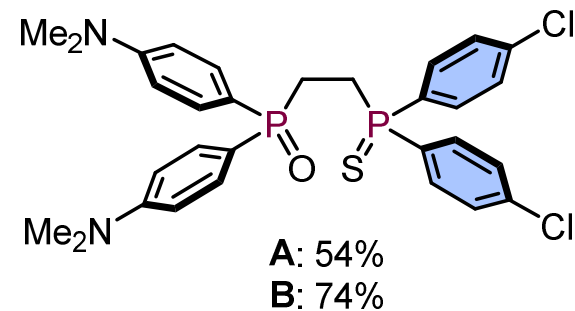
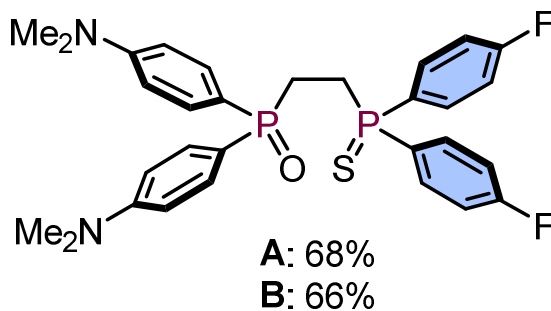
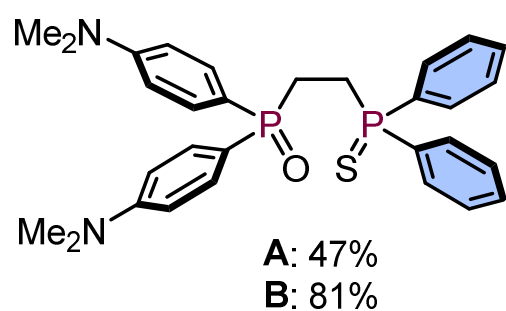
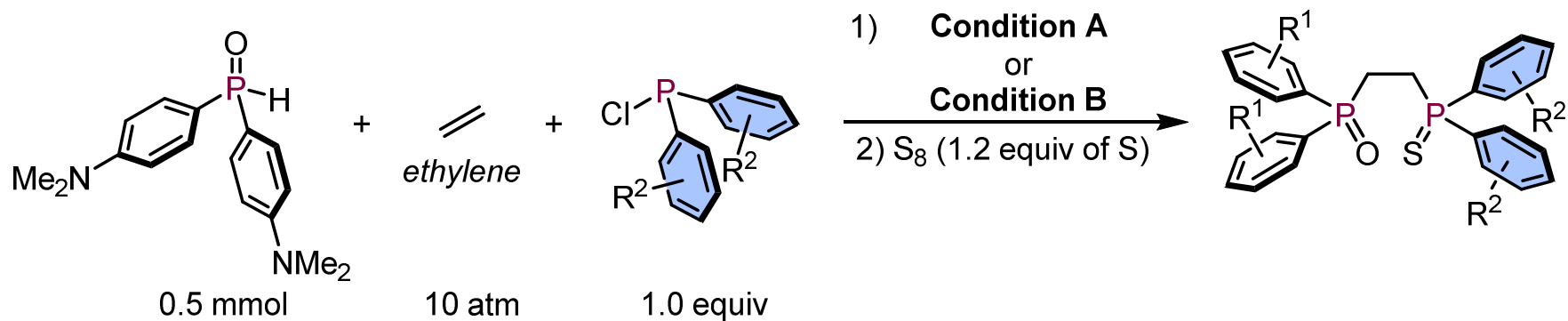
# 非对称DPPE基質 展開例(1)



**Condition A:** [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub> (0.2 mol%), DBU(1.0 equiv), DCE, rt, 4 h, **Blue LED (440 nm)**

**Condition B:** DBU(1.0 equiv), DCE, rt, 24 h, **White LED (Tuna Sun)**

# 非对称DPPE基質 展開例(2)



**Condition A:** [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub> (0.2 mol%), DBU(1.0 equiv), DCE, rt, 4 h, Blue LED (440 nm)

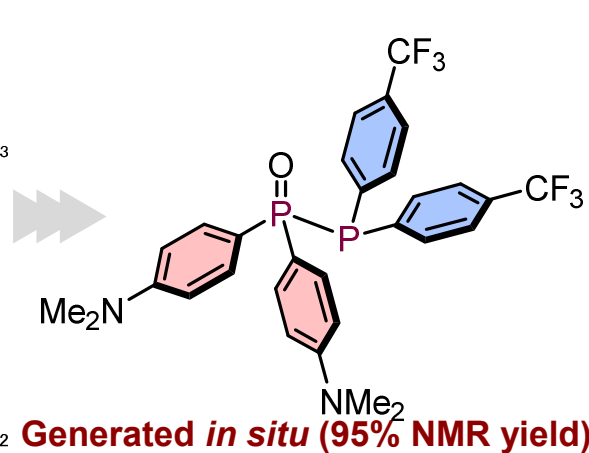
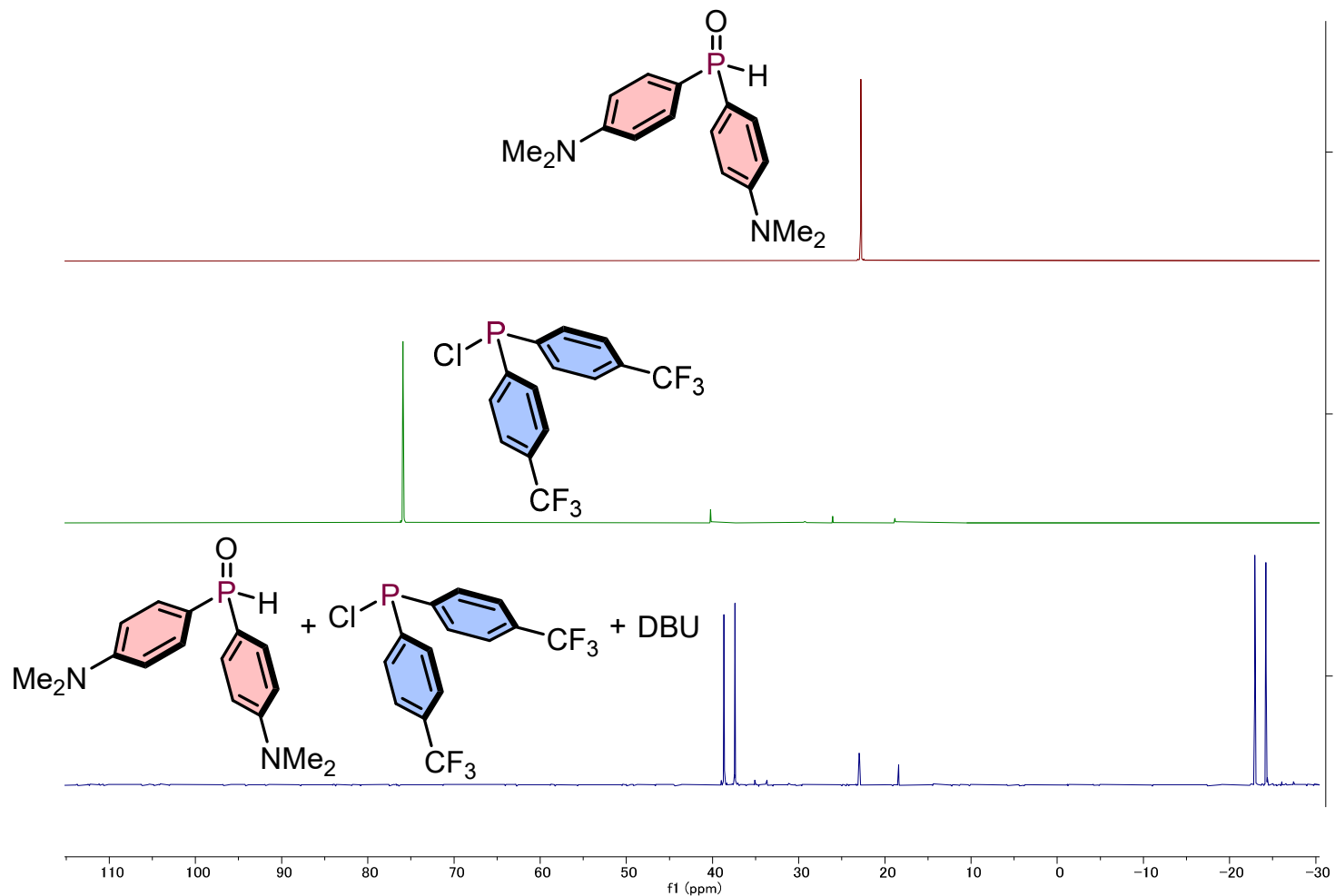
**Condition B:** DBU(1.0 equiv), DCE, rt, 24 h, White LED (Tuna Sun)



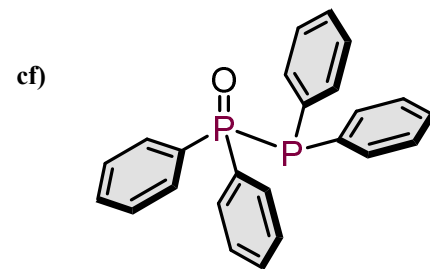
# NMR実験

## ▶ NMR Study

CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz



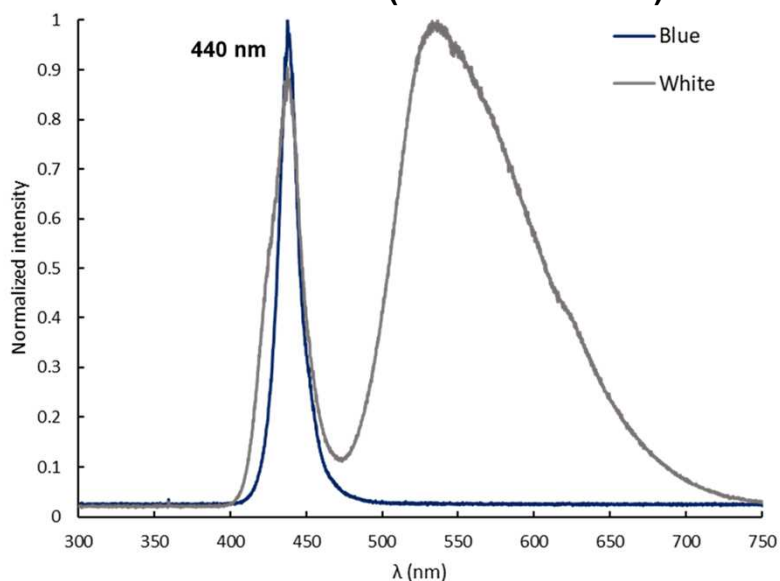
<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -23.5 (d,  $J_{pp}$  = 205.9 Hz)  
38.1 (d,  $J_{pp}$  = 205.9 Hz)



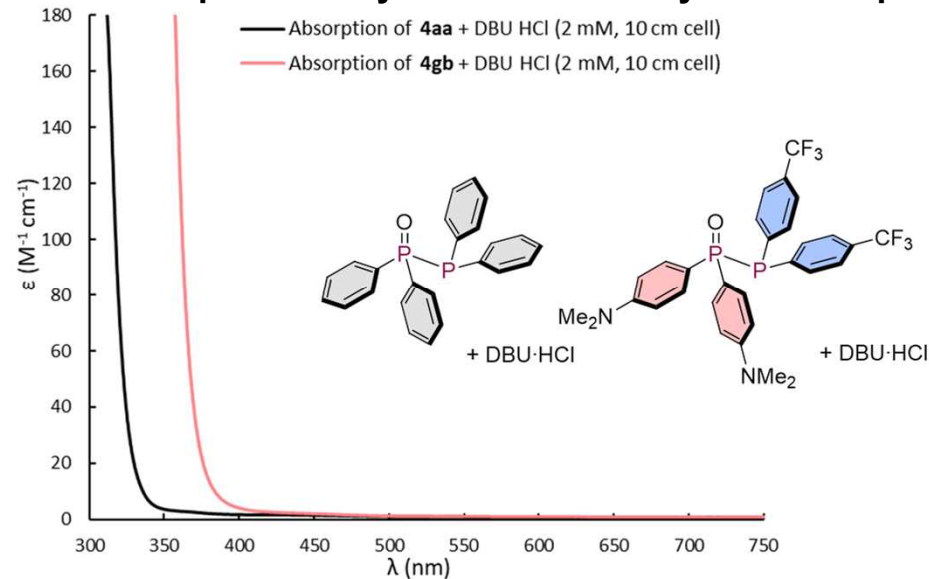
<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -21.7 (d,  $J_{pp}$  = 228.3 Hz)  
36.7 (d,  $J_{pp}$  = 228.3 Hz)

# 可視光特性

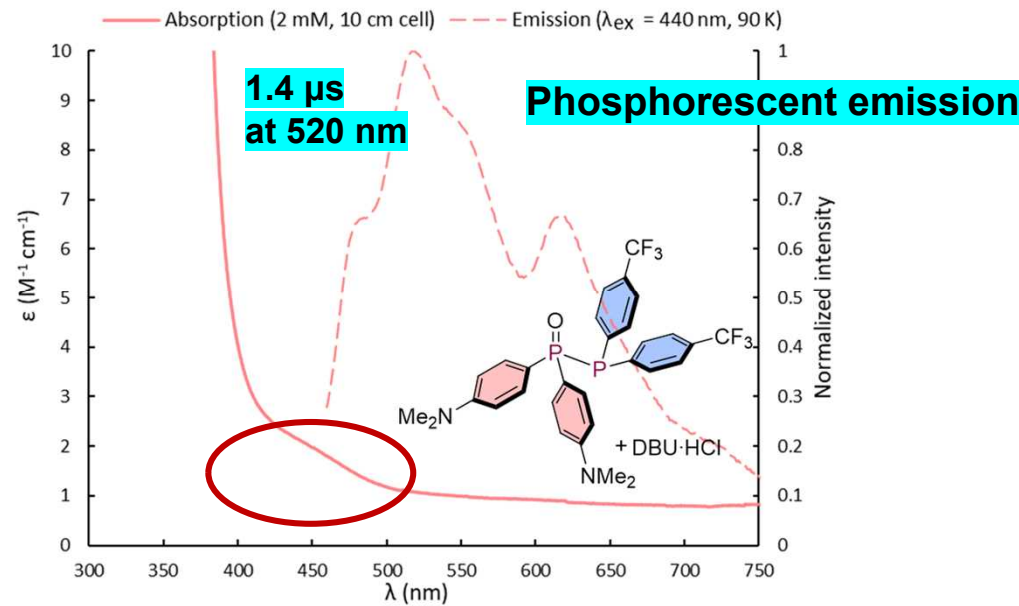
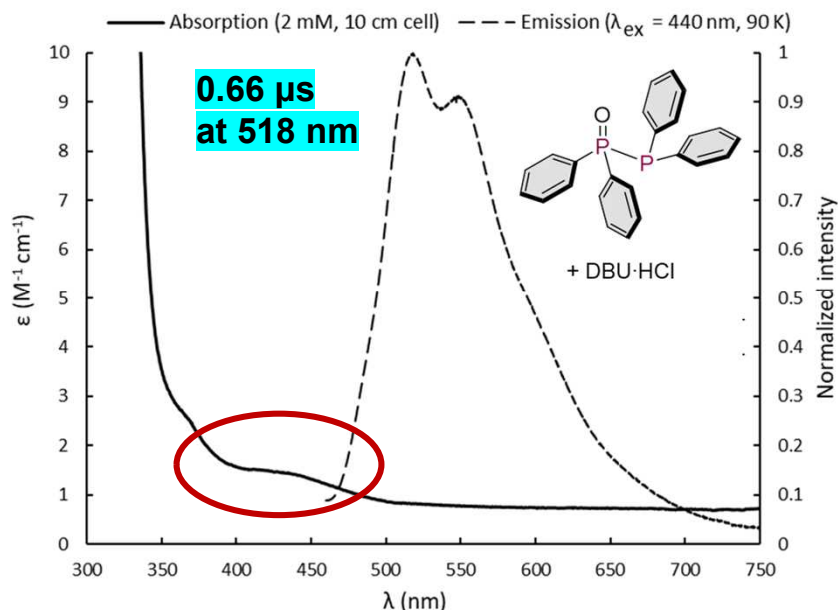
## LED Emission (Blue and White)



## UV-Vis Spectra of symmetric and unsymmetric diphosphines

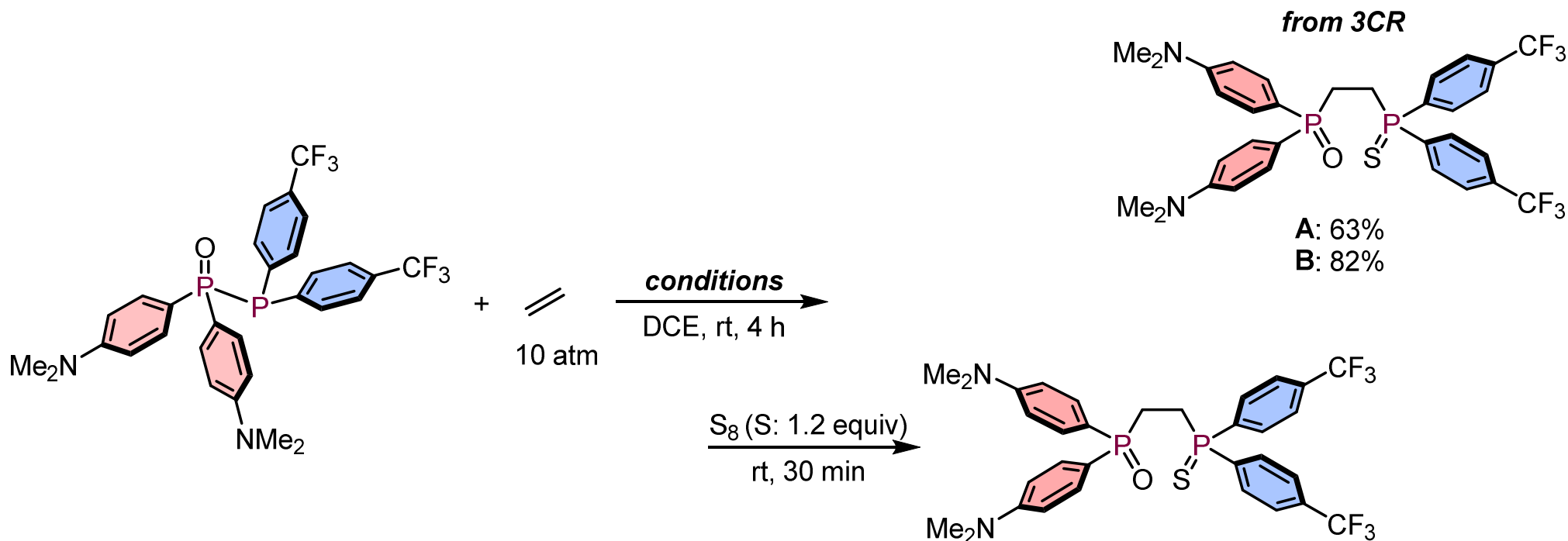


## Magnified UV-Vis Spectra and Emission spectra measured by the excitation of 440 nm at 90 K.



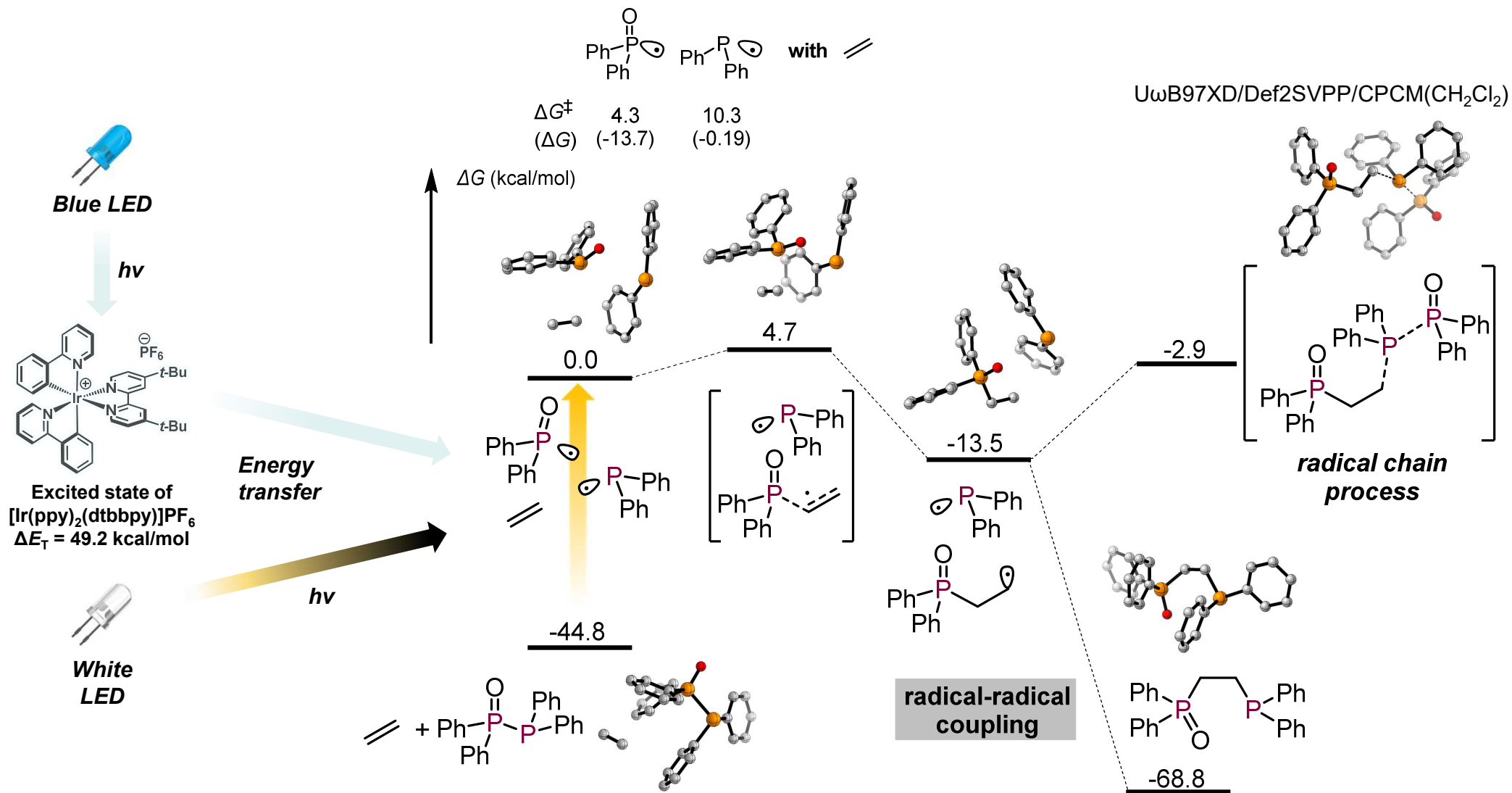
► Not only general  $S_0 \rightarrow S_n$  transition, but also a direct spin-forbidden  $S_0 \rightarrow T_n$  transition is expected.

# ジホスフィンからの反応

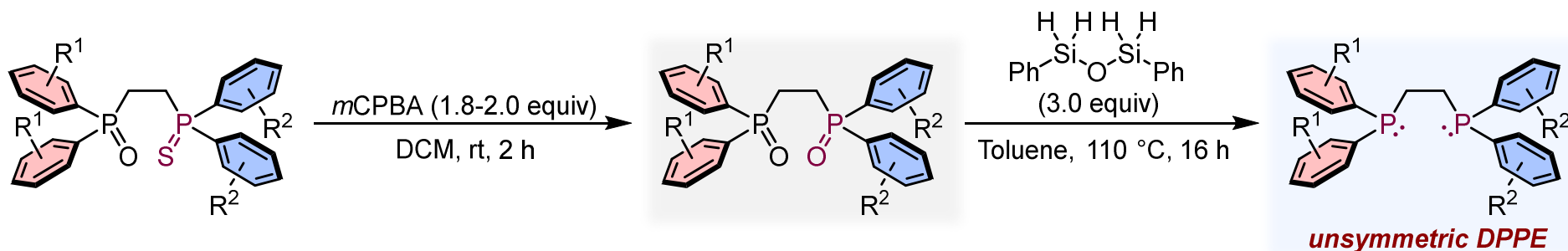


entry	photocatalyst	light source	NMR yield / %
1	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	Blue LED (440 nm)	64
2	—	White LED	80
3	—	—	35

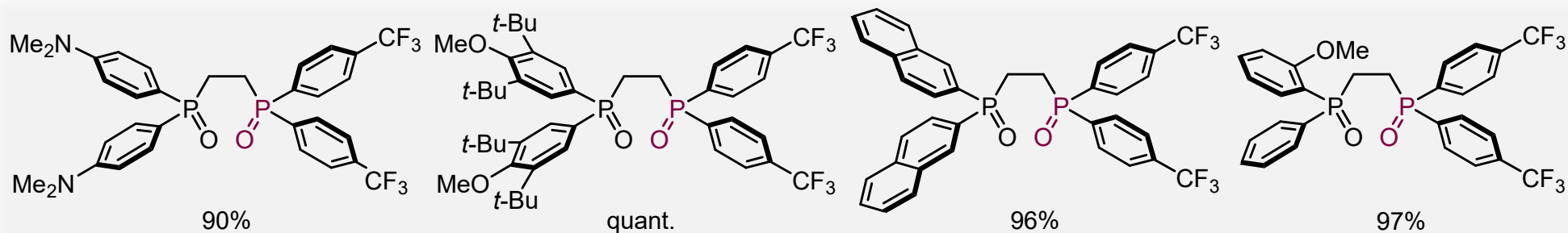
# 想定反応機構



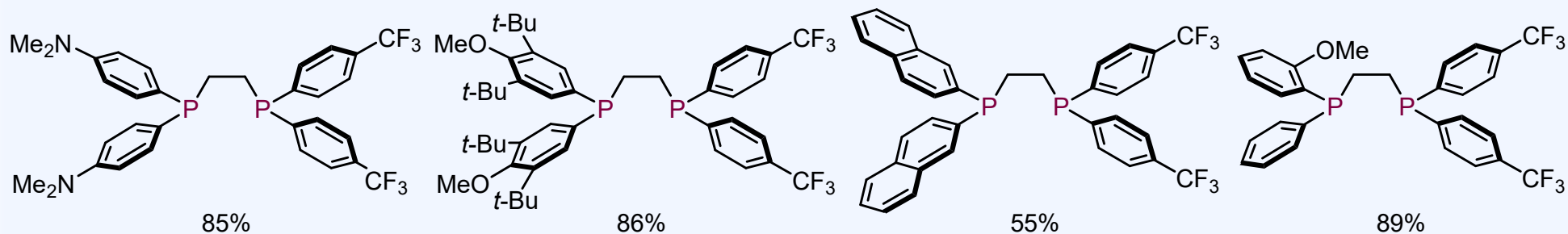
# 配位子への誘導



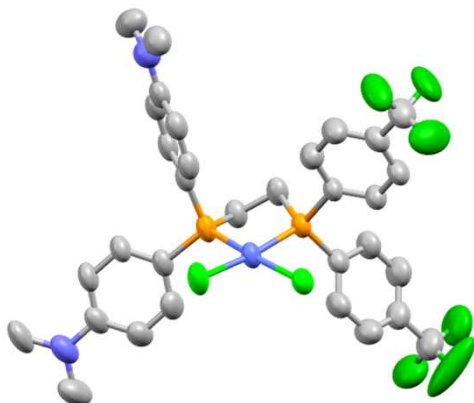
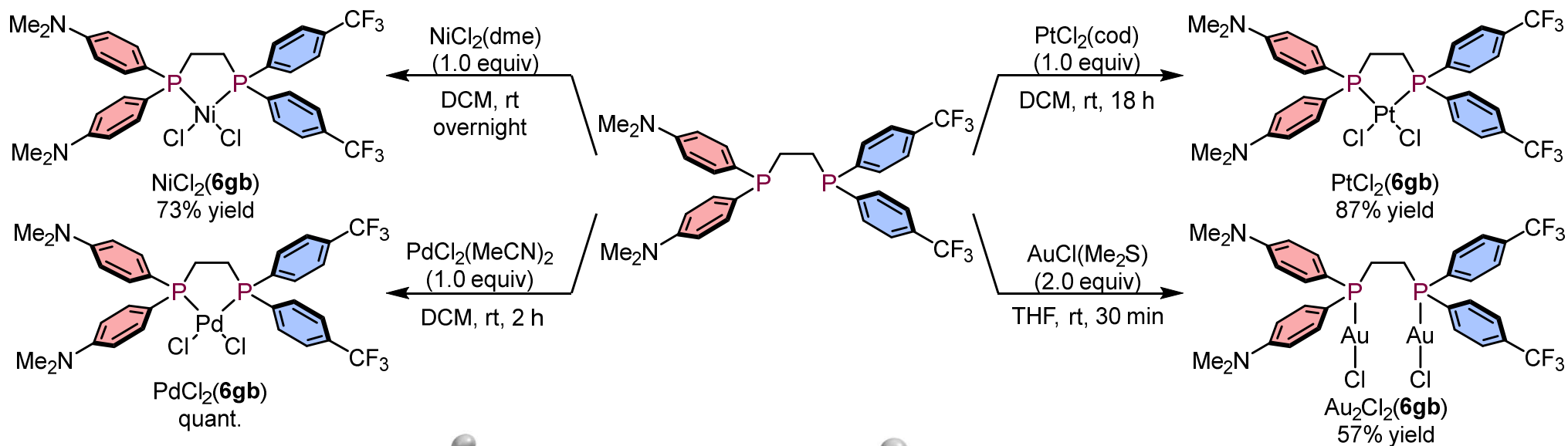
## Unsymmetric DPPE dioxide



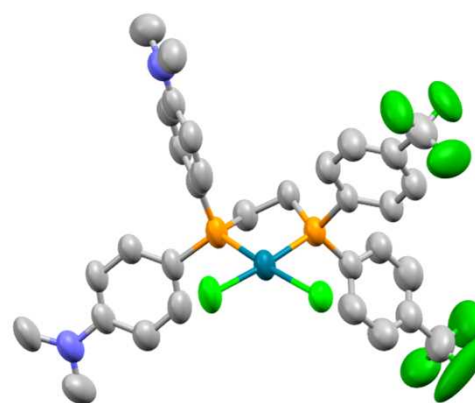
## Unsymmetric DPPE



# 金属塩との錯形成

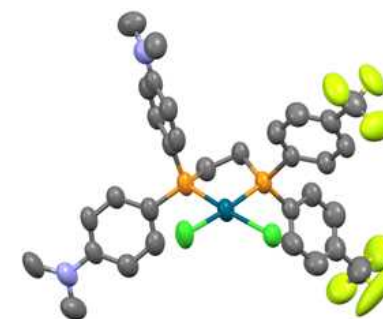
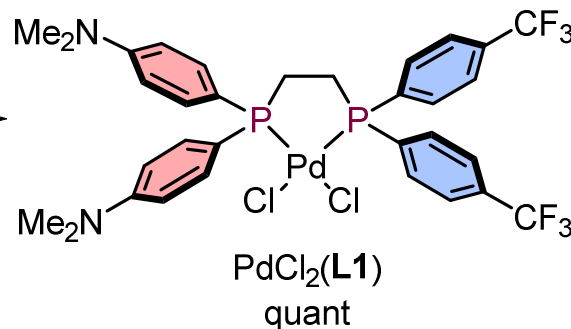
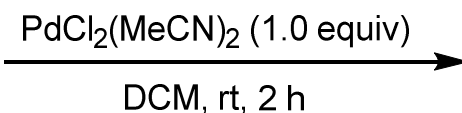
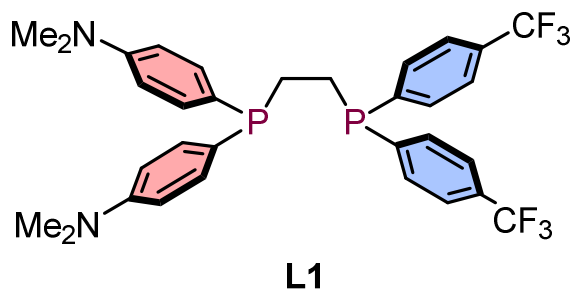


$\text{NiCl}_2(\mathbf{L1})$

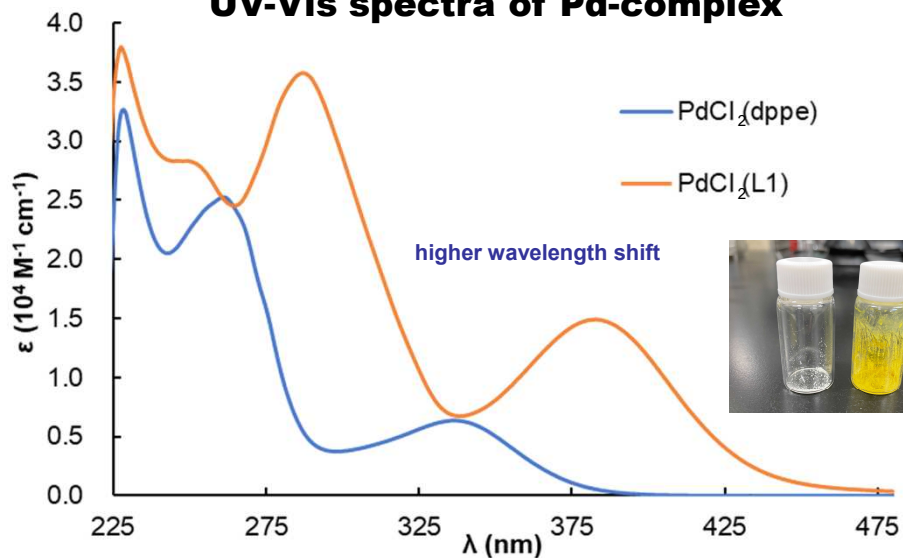


$\text{PdCl}_2(\mathbf{L2})$

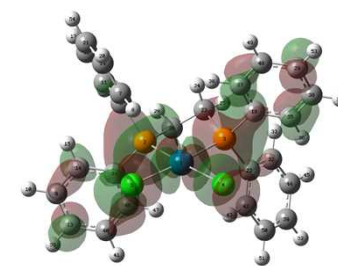
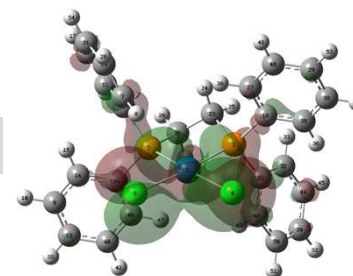
# パラジウム錯体の合成と光特性



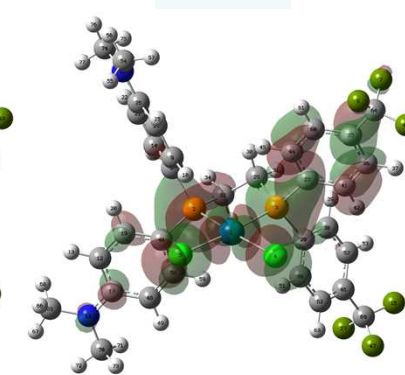
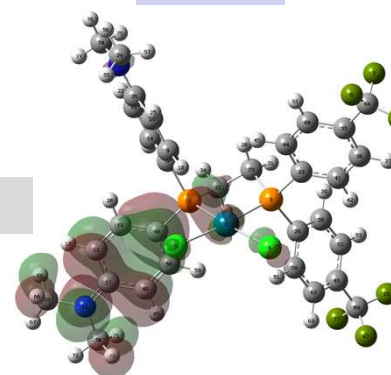
UV-Vis spectra of Pd-complex



PdCl<sub>2</sub>(dppe)

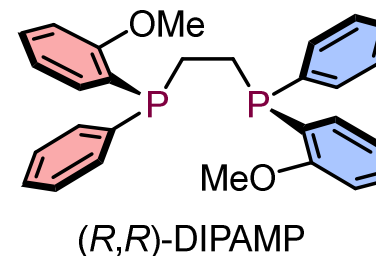
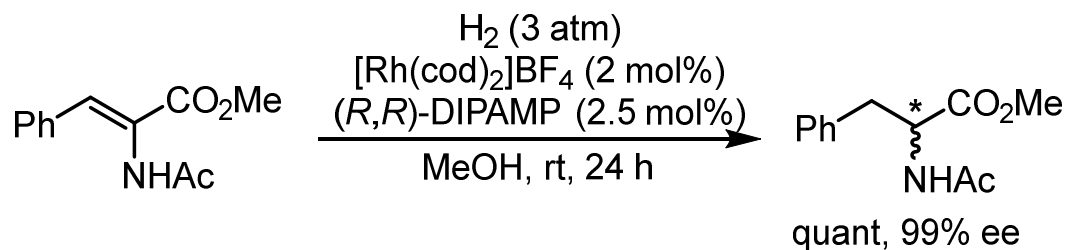
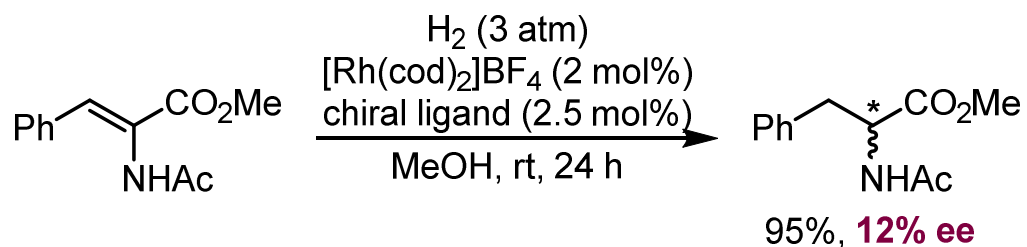
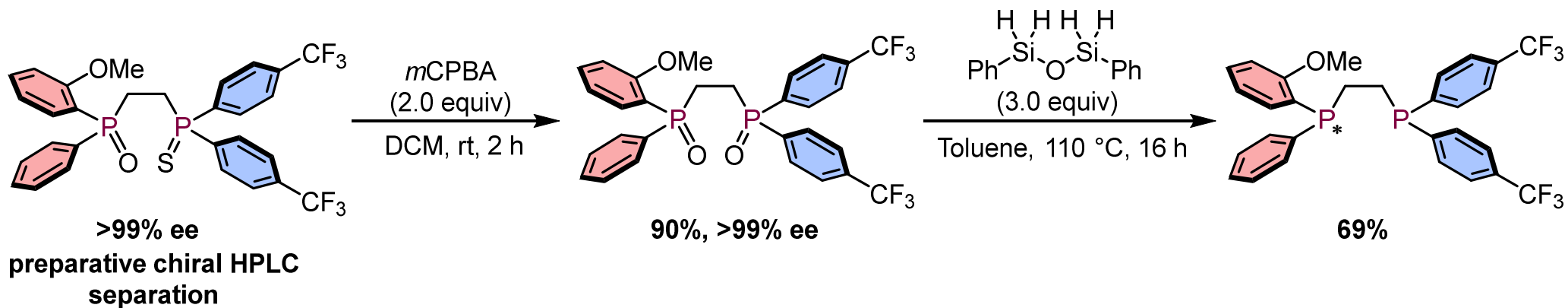


PdCl<sub>2</sub>(L1)



■ An unsymmetric ligand can change properties of metal complexes.

# 不斉還元反応への応用



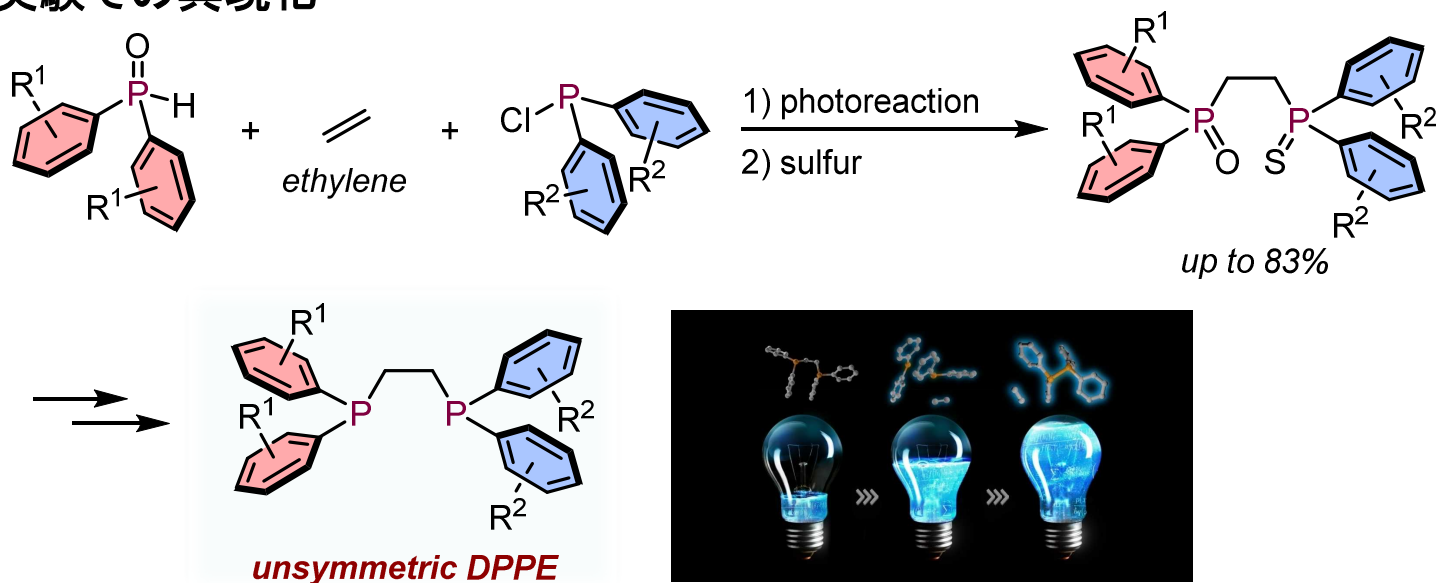


# まとめ

## ▶ AFIR法による出発原料の提案



## ▶ 合成化学実験での具現化



Mita, T.; Maeda, S.; Takano, H. **patent application**, Aug 11th, 2021 (2021-131481).

Mita, T.; Maeda, S.; Takano, H. **PCT patent application**, Aug 10th, 2022 (PCT/JP2022/ 30598)

Takano, H.; Katsuyama, H.; Hayashi, H.; Kanna, W.; Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Mita, T.

*Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7034. DOI: 10.1038/s41467-022-34546-5.

## 新技術の特徴 及び従来技術との比較

- ・ すべて安定な原料を用いて合成が可能である。
- ・ 非常に温和な反応条件下で合成が可能である。
- ・ 電子的、立体的に異なる置換基を制限なく導入可能なDPPE誘導体の合成方法である。

	本発明	従来技術
使用原料	「エチレン」 + 2種の安定なリン化合物	不安定化合物
反応条件	常温 光照射 + 少量の光触媒	高温 (200°C以上)
置換基	組合せ等制限なく導入可能 (ex. 電子求引性、電子供与性等)	限定的

## 実用化に向けた課題

- 反応（特に光反応）のスケールアップ検討
  - 現時点では実験室レベルの検討済
- 工業化検討、可能ならば常圧反応化
  - 現在は加圧下反応（～10atm）
- DPPPE誘導体の置換基効果検証
- DPPPE誘導体の用途開発
  - 従来未知の化合物が数多く合成可能

## 想定される用途

- 新規金属配位子と、それを用いた錯体
  - 前記の錯体を用いた触媒や電子材料を想定
- 新規のDPPE誘導体
  - 非対称なものや、bulkyな置換基を有するもの
  - 従前知られていなかった特性を有する物質
- 前記DPPE誘導体の効率良い製造方法

## 企業への期待

- DPPPE誘導体の利用にご興味のある企業様
- 当面は錯体の配位子としての利用を想定
  - 触媒や電子材料への利用希望の企業様募集
- 新規物質開発と、その用途開発を含めて期待。
  - 合成方法が無かった化合物の合成が可能
  - 本技術の利用により、新規化合物開発を期待
- DPPPE誘導体開発後の工業化検討含めて期待。

## 本技術に関する知的財産権

- ・発明の名称：化合物の新規製造方法、新規化合物および金属触媒
- ・出願番号：PCT/JP2022/ 30598
- ・出願人：国立研究開発法人 科学技術振興機構
- ・発明者：美多 剛、前田 理、高野 秀明

本技術にご興味ある企業様には、積極的にご利用いただけるよう検討いたします。  
下記お問い合わせ先までお気軽にご相談ください。

## お問い合わせ先

国立研究開発法人科学技術振興機構

知的財産マネジメント推進部 知財集約・活用グループ

TEL：03-5214-8486

e-mail：license@jst.go.jp