

## 量子化学計算に基づく新規反応開発：エチレンのダブル官能基化反応による非対称 DPPE の合成

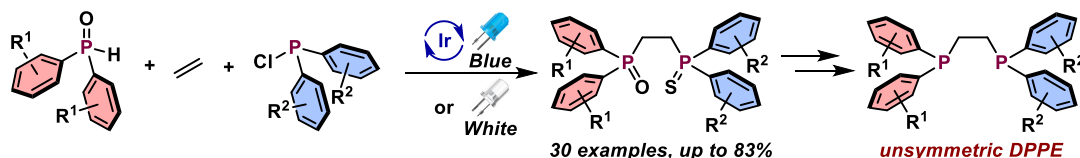
(北大 WPI-ICReDD<sup>1</sup>・JST-ERATO<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>) ○高野 秀明<sup>1,2</sup>・勝山 瞳<sup>1,2</sup>・林 裕樹<sup>1,2</sup>・神名 航<sup>3</sup>・原渕 祐<sup>1,2,3</sup>・前田 理<sup>1,2,3</sup>・美多 剛<sup>1,2</sup>

Development of New Reactions by Quantum Chemical Calculations: the Synthesis of Unsymmetric DPPE via Difunctionalization of Ethylene (<sup>1</sup>WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., <sup>2</sup>JST-ERATO, <sup>3</sup>Fac. of Sci., Hokkaido Univ.) ○Hideaki Takano<sup>1,2</sup>, Hitomi Katsuyama<sup>1,2</sup>, Hiroki Hayashi<sup>1,2</sup>, Wataru Kanna<sup>3</sup>, Yu Harabuchi<sup>1,2,3</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2,3</sup>, Tsuyoshi Mita<sup>1,2</sup>

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (DPPE) is an important bidentate ligand for transition-metal complexes which can promote various organic reactions in catalytic fashion. DPPE is generally synthesized by S<sub>N</sub>2 reaction of 1,2-dihaloethane with metal phosphide, or hydrophosphination for vinylphosphine. On the other hand, the synthesis of electronically and sterically unsymmetric DPPE derivatives (Ar<sup>1</sup>P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PAr<sup>2</sup>; Ar<sup>1</sup> ≠ Ar<sup>2</sup>), which is expected to control the catalytic activity by the choice of substituents on phosphine atoms, is much more difficult and complicated rather than the synthesis of symmetric DPPE. We first designed the facile synthesis of DPPE by artificial force induced reaction (AFIR) method-based backward reaction path search, and, after experimental investigations, we achieved the synthesis of unsymmetric DPPE derivatives by a three-component reaction of ethylene, phosphine oxide, and chlorophosphine under the irradiation of LED. Furthermore, we obtained unsymmetric DPPE ligands by the reductive treatment for obtained products.

**Keywords :** ethylene, quantum chemical calculation, photocatalyst, DPPE, three-component reaction

DPPE は遷移金属錯体の二座配位子として用いられる重要な化合物である。DPPE は一般に、金属ホスフィドとジハロエタンを用いた S<sub>N</sub>2 反応やビニルホスフィンに対するヒドロホスフィン化反応により合成される。一方、左右のリン原子上の置換基が電子的、立体的に異なる非対称 DPPE は置換基の選択により錯体の反応性を自在に制御可能な配位子であると期待されるが、対称な DPPE の合成に比べ、非対称 DPPE の合成は困難かつ煩雑であり、その報告例は限られている。今回我々は反応経路自動探索手法である人工力誘起反応(AFIR)法を用いることで、逆合成解析的な反応経路探索により、エチレンを出発原料とする DPPE の新規合成法を計算化学的に見出し、実験により具現化した。また更なる実験的な検討を行うことで、光照射下、エチレン、ホスフィンオキシド、クロロホスフィンを用いた三成分反応により、左右の電子的、立体的環境が異なる非対称 DPPE 誘導体の簡便合成を達成した。加えて、得られた非対称 DPPE 誘導体を還元処理することにより、非対称 DPPE 配位子の合成にも成功した。



● AFIR-based backward reaction path search ● Three-component reaction of ethylene and phosphines

1) 美多 剛, 前田 理, 高野 秀明, 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(DPPE)誘導体の合成法, 特願 2021-131481 出願 (2021 年 8 月 11 日) 2) Takano, H.; Katsuyama, H.; Hayashi, H.; Kanna, W.; Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Mita, T. *manuscript in preparation*.