

バイトアングル制御可能なカリックスホスフィン二座配位子の合成と ヒドロホルミル化反応への応用

日大生産工(院)

○鈴木 幸恵

日大生産工

清水 正一・市川 隼人

1. 緒言

配位子は触媒の活性や選択性を大きく左右することから、遷移金属触媒の開発において非常に重要な位置を占める。中でもホスフィン配位子は電子供与性のソフトな配位子として、これまで多くの研究が行われてきた。これはホスフィン配位子がその電子供与性により錯体中心の金属の電子密度を上げ、その結果として基質の酸化的付加を促進させる効果をもたらすことに起因する。ホスフィン配位子の金属錯体を触媒として、工業的に行われている反応にヒドロホルミル化がある。この反応はオレフィンからアルデヒドを合成する重要な反応で、プロペンを原料として世界全体で毎年 800 万トン以上のブタナールが製造されている。しかしながら、Rh などの高価な金属錯体触媒を用いるため、工業的には触媒の回収・再利用が大きな課題である。また、目的とする直鎖アルデヒドが分枝アルデヒドとの混合物で得られることから、生成物の位置選択性の制御も極めて重要である。

金属錯体触媒の回収・再利用の問題を解決する方法として、Kuntz ら¹は水溶性配位子であるトリフェニルホスフィントリスルホナトを用いた水相-有機相二相系でのヒドロホルミル化反応プロセスを開発した。この反応系では、金属錯体触媒が溶解した水相と生成物の有機相は二相を形成するため、分液により容易に触媒を回収・再利用できる。また最近では、二相系ヒドロホルミル化の配位子として、カリックスアレーンを基体とした水溶性ホスフィン配位子が Shimizu ら²によって開発された。この配位子は Rh に配位することにより、金属錯体触媒と逆相間移動触媒の両方の機能を合わせ持っていると考えられ

ており、これまでは困難であった水に不溶な長鎖オレフィンに対しても高い触媒活性を示した。しかしながら、この触媒を用いた反応では十分な直鎖選択性が得られていない。

二座ホスフィン配位子の金属錯体を触媒とする反応において生成物の選択性に大きな影響をおよぼす指標の1つとして、Casey ら³は2つのリン原子と中心金属のなす角度を表す *bite angle* の概念を導入した。このバイトアングルが 120°付近のとき高い直鎖選択性でアルデヒドが得られることを見いだしている。このことから直鎖選択性の向上には、*bite angle* が制御された二座ホスフィン配位子が有効であると考えられる。

そこで本研究室では、直鎖選択性の向上という課題を克服するため、水溶性カリックスアレーン配位子のデザインを再検討した。具体的には、その *narrow rim* の *distal* 位を架橋することで *bite angle* を 120°付近に制御できる構造の配位子 **1** (FIGURE 1)をデザインした。今回は **1a** の前駆体 **7a**，すなわち *narrow rim* の *distal* 位がテトラメチレン鎖で架橋されたカリックスホスフィンを合成し、有機相均一系でのヒドロホルミル化を行ったので報告する。

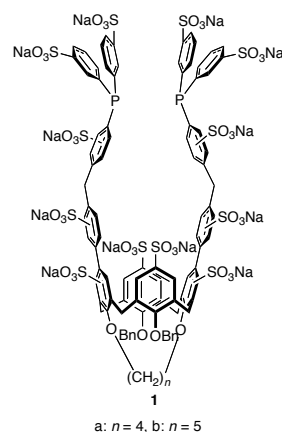
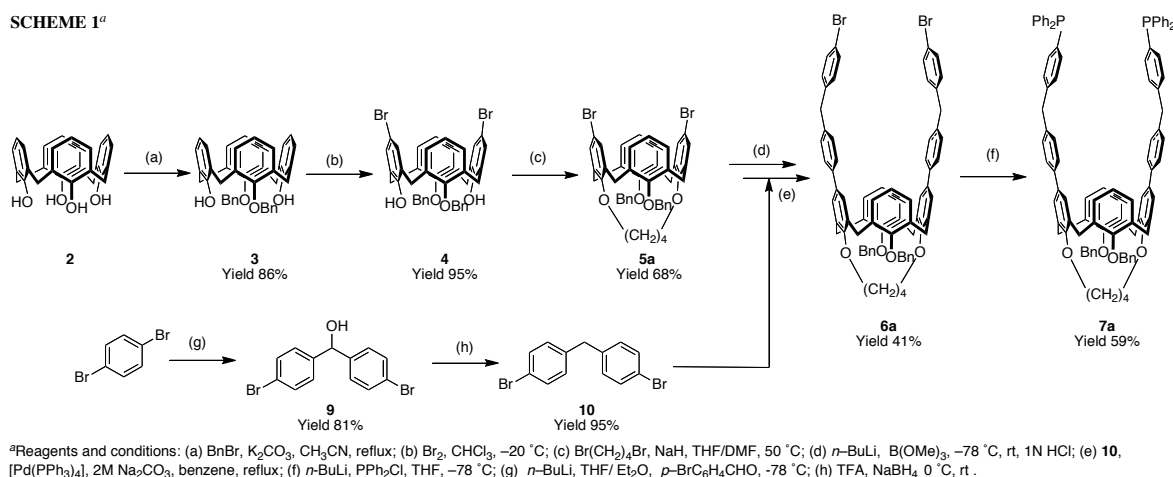


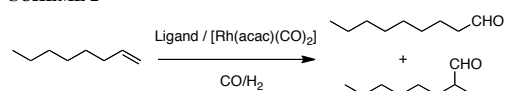
FIGURE 1. Water-Soluble Calixphosphine bridged at the narrow rim.

Synthesis of Bidentate Calixphosphine Ligand with Bite Angle Adjustability and Its Application to Hydroformylation

Yukie SUZUKI, Hayato ICHIKAWA and Shoichi SHIMIZU

SCHEME 1^a

SCHEME 2



2. 実験

2-1. カリックスホスフィン **7a** の合成

テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン **2** を出発原料として、ジベンジル化 **3** (86%), ジ臭素化 **4** (95%), narrow rim の架橋反応 **5a** (68%), Suzuki-Miyaura カップリング (41%) を経て **6a** を得た (SCHEME 1)。ここで、カリックスアレーン部位とジフェニルホスフィノ基とのスペンサー部分となるビス(4-ブロモフェニル)メタン **10** は、1,4-ジブロモベンゼンと *p*-ブロモベンズアルデヒドから **9** を経由して全収率 77% で合成した。このようにして得られた **6a** をリチオ化し、クロロジフェニルホスフィンとの反応によりカリックスホスフィン **7a** を収率 59% で得た。

2-2. 均一系ヒドロホルミル化反応

オートクレーブ用ガラスライナーに秤取った Rh(acac)(CO)₂ (8.14 × 10⁻³ mmol) と **7a** (3.26 × 10⁻² mmol) に脱気トルエン 5 mL を加え、アルゴン雰囲気下室温で攪拌・溶解させ、これに基質 (4.0 mmol) と内部標準物質としてデカン (0.40 mmol) を加え、1-オクテン/P/Rh = 500/8/1, 10 atm (CO/H₂ = 1/1), 80 °C, 12 時間, 攪拌速度 800 rpm の条件で反応を行った (SCHEME 2)。

3. 結果および考察

3-1. カリックスホスフィンの合成

7a の ³¹P NMR スペクトルでは、δ -5.91 ppm にリン原子にアリール基が 3 つ結合したトリフェニルホスフィン誘導体に見られるシグナルが確認できた。また、¹H NMR スペクトルでは、4.40 (d, *J* = 14.0 Hz, 4H) ppm と 3.20 (d, *J* = 14.0 Hz, 4H) ppm にメチレン架橋に帰属されるシグナルが 1 組の二重線として現れた。このことから生成物が **7a** であり、その構造は cone コンフォメーションに固定されていることが分かった。

3-2. 均一系ヒドロホルミル化反応

有機相均一系ヒドロホルミル化において、**7a** を配位子とした場合、既存のホスフィン配位子と同様に高い触媒活性を示したが、直鎖アルデヒドと分枝アルデヒドの比を表す *l/b* 比は 3.6 と、トリフェニルホスフィンを配位子とした場合と比較して大きな違いは見られなかった。これは、**7a** が二座配位子としてロジウムと結合した錯体の他に、単座配位子として配位した錯体や配位子やオリゴマー状の錯体など、有機相中では様々な錯体構造をとっており、バイトアングルが十分に制御されていないためと考えられる。今後、**7a** の同族体の合成を行い、最適な構造を明らかにする予定である。

4. 参考文献

- 1) Kuntz, E. G. *CHEMITECH*, **1987**, 570–575.
- 2) Shimizu, S.; Shirakawa, S.; Sasaki, Y.; Hirai, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1256–1259.
- 3) Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299–304.