

水溶性超分子金属錯体触媒

－カリックスアレーン連結型 Xantphos 配位子の合成法の改良－

日大生産工(院)

○後藤 三由希

日大生産工

清水

正一・市川 隼人

1. 緒言

ヒドロホルミル化反応は、遷移金属錯体触媒を用いてオレフィンと一酸化炭素、水素から炭素数の一つ増えたアルデヒドを得る反応で、通常、直鎖と枝分かれのアルデヒドの混合物が得られる。この反応を用いて、世界全体で毎年 900 万トン以上のアルデヒドが製造されており、直鎖アルデヒドの工業的需要が多いため、触媒には高活性の他に、高い直鎖選択性の実現が常に求められている。また、工業的には高価な Rh 触媒の回収・再利用が大きな課題となっている。この問題を解決するために、Rhône-Poulenc プロセスと呼ばれる水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応が Kuntz らによって開発され、水溶性の配位子を用いることで Rh 錯体触媒の回収・再利用が可能となった¹。当研究室では、これまでにカリックスアレーンを基体とした水溶性二座ホスフィン配位子を開発し、その Rh 錯体が水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応において、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すことを報告している²。しかし、これまでの触媒系では十分な直鎖選択性は得られていない。一方、二座ホスフィン配位子と金属との錯体において、中心金属と 2 つのリン原子とがなす角度であるバイトアングルが、120°付近のときヒドロホルミル化反応で高い直鎖選択性を実現できることが Casey ら³によって報告された。

そこで本研究では、カリックスアレーンの

wide rim の distal 位に、大きなバイトアングルを持つ配位子である Xantphos を架橋として結合させた、新しい水溶性二座ホスフィン配位子 **1** (Scheme 1) をデザインし、その合成と水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応への応用を試みる。今回は **1** の前駆体である **15** の合成法の改良を行ったので、その結果を報告する。これまで前駆体 **15** の合成は、Xantphos 部位 **10** のジリチオ化物とカリックスアレーン部位 **7** の分子間環化反応を経由して行っていたが、この方法では生成物に酸化物が含まれ、目的生成物を単離することが困難であった。そこで、Xantphos 部位のリン原子をボランで保護した **11** を合成し、その後の合成反応における生成物の酸化を防止する経路を用いた。

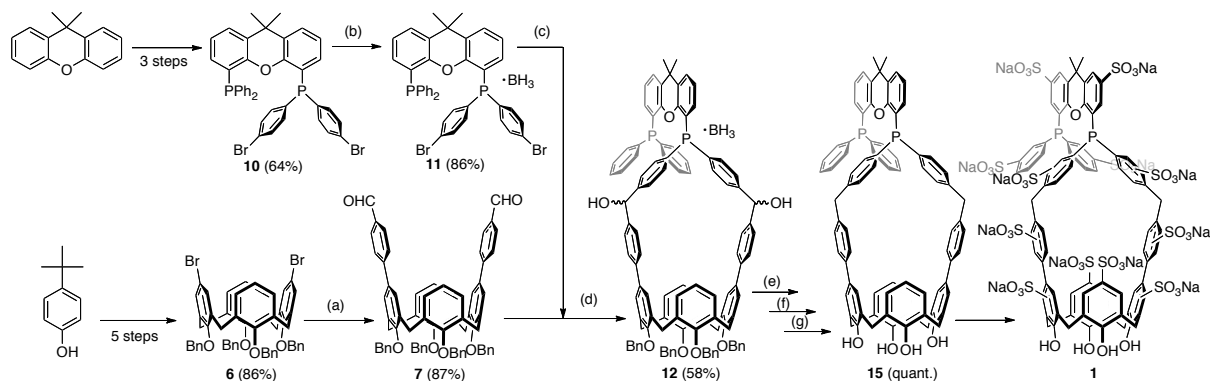
2. 実験

合成経路を Scheme 1 に示す。カリックスアレーン部位は *p*-tert-ブチルフェノールを出発原料として 6 段階で行い、鍵中間体の **7** をジボロン酸誘導体と 4-ブロモベンズアルデヒドとのカップリング反応により収率 87% で得た。Xantphos 部位の合成は、9,9-ジメチルキサンテンを出発原料として 4 段階で行った。まず **10** を合成し、これを BH₃-THF で処理することにより **10** のモノボラン錯体の異性体混合物 **11** を収率 86% で得た。この **11** のジリチオ化物と **7** の分子間環化反応によりボラン錯体の異性体混合物 **12** を収率 58% で得た。さらにこの **12** のヒドロキシ基をシアノ

Supramolecular Catalysis of Water Soluble Metal Complex

—Improvement of The Synthetic Route for Calixarene Ligands Bearing Xantphos Moiety—

Miyuki GOTO, Hayato ICHIKAWA and Shoichi SHIMIZU

Scheme 1^a

^aReagents and Conditions: (a) 1) *n*-BuLi, B(OMe)₃, THF, -78 °C – rt, 1M HCl; 2) Pd(OAc)₂, PPh₃, *p*-BrC₆H₄CHO, Toluene/1-PrOH, 2M Na₂CO₃, reflux; (b) BH₃·THF, THF, rt; (c) *n*-BuLi, THF, -78 °C; (d) THF, -78 °C – rt; (e) BF₃OEt₂, NaBH₃CN, THF, rt; (f) BF₃OEt₂, TFA, Toluene, rt; (g) MeOH/Toluene, MW, 120 °C.

水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元することにより脱離した。続いてトリフルオロ酢酸により脱ベンジル化し、次にマイクロウェーブを用いて 120 °C, 10 分間反応させることで、ボランが脱離した **15** を定量的に得た。

3. 結果および考察

Xantphos 部位 **11** の ³¹P NMR スペクトルには、BH₃ が結合したリン原子に帰属されるブロードなシグナルが 22.00 ppm 付近に、BH₃ が結合していないリン原子に帰属されるシグナルが -21.99 ppm と -24.08 ppm に確認できた。このことから **11** は BH₃ が 2 つの異なるリン原子に結合した 2 種類の錯体混合物であることがわかった。さらにこの **11** のジリチオ化物と **7** の環化反応により **12** の合成を行った。得られた生成物の ¹H NMR スペクトルには、Xantphos 部位のジメチル基に帰属されるシグナルが 1.61 ppm に積分値 4.74H として現れた。またカリックスアレーン部位のホルミル基に帰属されるシグナルも認められたことから、生成物は Xantphos 部位にカリックスアレーン部位が二置換した化合物が約 40% 程度含まれていると考えられる。今後は、カリックスアレーン部位 **7** を **11** のジリチオ化物に滴下する際の温度や滴下時間などの反応条件の検討を行うことにより、目的化合物 **12** の収率向上を計る。次に、主に **12** からなる生成物を還元して得られた生成物 **13** の

¹H NMR スペクトルには、5.24–4.58 ppm にベンジル基のメチレン水素のシグナル 8H 分が認められ、水酸基だけが脱離したことが確かめられた。次に、これを脱ベンジル化した生成物 **14** のスペクトルでは、ベンジル基のシグナルが消失し、新たに 10.28 ppm にフェノール性水酸基のシグナルが現れた。さらに、生成物 **14** の ³¹P NMR スペクトルには、12.68 ppm と -22.20 ppm にリン原子のシグナルが現れたことから、リン原子が BH₃ で保護されていることにより酸化していないことが確認できた。続いてこの **14** を脱ボラン化した生成物 **15** の ³¹P NMR スペクトルでは、12.68 ppm に存在したシグナルが消失し、-17.16 ~ -22.35 ppm にリン原子のシグナルが現れたことから、BH₃ が脱離した主に **15** からなる生成物が定量的に得られたことを確認した。

今後は **12** の収率向上を目指し、反応経路の見直しを含め反応条件の検討を行うと共に、**15** のスルホン化反応を行い、合成した **1** を配位子として用いた、水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応を行う。

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.