

## 高次機能ナノリアクターの創製 (1)

—キサントレン骨格を有するカリックスホスフィン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)                      ○田中 理沙  
日大生産工                              清水 正一  
元日大生産工                            佐々木保之

### 1. 緒言

オレフィンから工業的に重要な原料であるアルデヒドを得ることができるヒドロホルミル化は、現在でも活発に研究が続けられている。その結果、二座ホスフィン配位子とする金属錯体触媒において P-M-P の結合角 (bite angle) が  $120^\circ$  に近いとき、工業的により価値の高い直鎖アルデヒドが選択的に得られることが明らかになり、一連のキサントレン型二座配位子が開発されてきた<sup>1</sup>。さらに、これらをスルホナト基などの親水性基で修飾し、水相/有機相二相系反応へ発展させることで、高価な金属錯体触媒を回収・再使用する試みも行われている。水に不溶なオレフィンを原料とする二相系での直鎖選択的ヒドロホルミル化反応は、現在、最も注目されている課題の一つである。ごく最近、Monflier ら<sup>2</sup>がキサントレン型二座配位子である **Xantphos** のスルホン化物 (**Xantphos-SO<sub>3</sub>Na**) と逆相間移動触媒として知られるシクロデキストリンを組み合わせ、二相系でも高い直鎖選択性が実現できることを示した。しかし、金属錯体とシクロデキストリンが含まれる水相を回収・再使用した反応例の記載はない。これは、本質的にシクロデキストリンが熱に弱いためと考えら

れ、問題の解決には至っていない。

そこで本研究では、水相/有機相二相系反応において、高い直鎖選択性および触媒活性、さらには回収・再使用を同時に実現することが可能と考えられる新規水溶性ホスフィン配位子 **1-SO<sub>3</sub>Na** (SCHEME 1) および **2-SO<sub>3</sub>Na** (FIGURE 1) をデザインした。これらの配位子はキサントレン骨格を有しているため高い直鎖選択性を与え、またカリックス[4]アレーンの wide rim 側の空孔を用いて逆相間移動触媒としても機能することが期待される。今回は最終目的化合物の一つの前駆体である新規カリックスホスフィン **1** の合成に成功したので、その合成および **1** を配位子としたロジウム触媒による均一系ヒドロホルミル化反応の結果について報告する。

### 2. 実験

カリックスホスフィン **1** の合成経路を SCHEME 1 に示した。まず、既知化合物の 5,17-ジブromo-25,26,27,28-テトラベンジルオキシカリックス[4]アレーン **3** を文献<sup>3</sup>の方法に従い合成し、これと 1,2-ビス(4-ブromoフェニル)エタンの Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応により鍵中間体のカリックスアレーン誘導体 **4** を収率 64% で得た。この **4** をリチオ化し、系中で発生させた 4-クロロフェニルホスフィノ-9,9-ジメチル-5-ジフェニルホスフィノキサントレンと反応させることで、目的とするカリックスホスフィン **1** を収率 57% で得ることに成功した。

**1**: Mp 155–156 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.04–7.48 (m, 80H), 6.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.52–6.56 (m, 4H), 6.20–6.31 (m, 6H), 5.16 (s, 4H), 4.77 (s, 4H), 4.25 (d, *J* = 13.4 Hz, 4H), 3.00 (d, *J* = 13.6 Hz, 4H), 2.86–2.96 (m, 8H), 1.66 (s, 12H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162

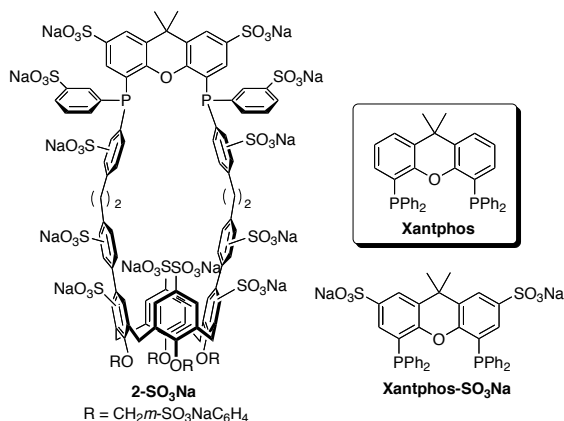
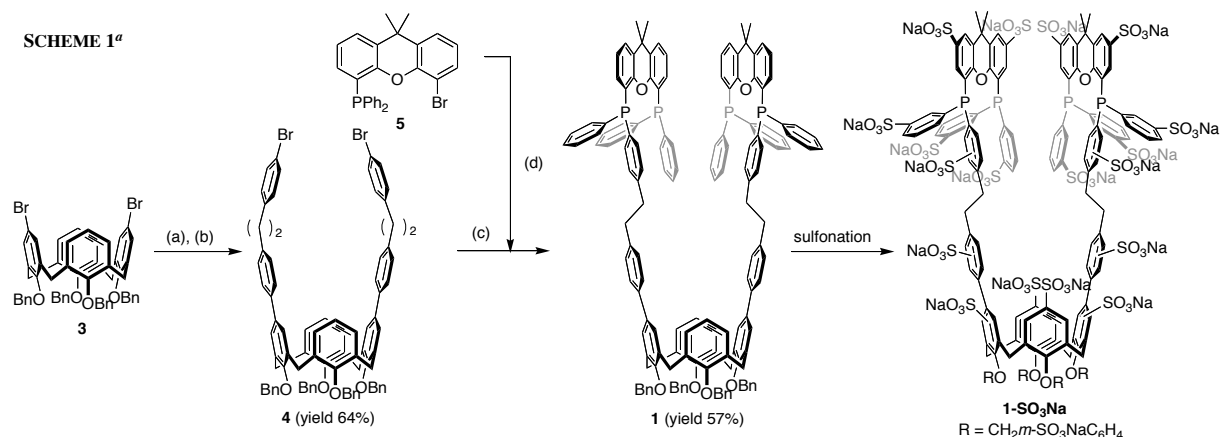


FIGURE 1. Novel Water-soluble Calixphosphine and Xantphos-SO<sub>3</sub>Na

SCHEME 1<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Reagents and Reaction conditions: (a) *n*-BuLi, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, THF, -78 °C, rt, 1N HCl; (b) BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Benzene, reflux; (c) *n*-BuLi, THF, -78 °C; (d) *n*-BuLi, PhPCl<sub>2</sub>, THF, -78 °C.

MHz)  $\delta$  -17.77 ( $^6J_{P-P} = 30.3$  Hz), -18.42 ( $^6J_{P-P} = 30.3$  Hz);  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  156.00, 155.34, 153.11 (dd,  $J = 17.5, 1.5$  Hz), 153.02 (dd,  $J = 17.5, 1.4$  Hz) 140.53, 139.12, 138.29, 138.26, 138.23, 138.08, 137.94, 137.81, 137.58, 130.70, 130.39 (dd,  $J = 6.9, 1.4$  Hz), 129.51, 129.24, 128.94, 128.88, 128.84, 128.68, 128.65, 128.62, 128.59, 128.56, 128.44, 128.28, 128.22, 127.62, 127.11, 126.83, 126.74, 126.56, 126.43, 126.24, 123.83, 123.05, 77.63, 76.26, 38.29, 37.75, 34.93, 32.36, 32.30, 32.06; IR (KBr)  $\nu$  3055, 3028, 2970, 2919, 2859, 1463, 1434, 1403, 1238, 1179, 982, 745, 696 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd for C<sub>150</sub>H<sub>124</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>: C, 83.93; H, 5.82. Found: C, 83.80; H, 5.75.

次に、カリックスホスフィン配位子 **1** と [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] の金属錯体を触媒として、1-オクテンの均一系ヒドロホルミル化反応を行った (TABLE 1)。

### 3. 結果および考察

カリックスホスフィン **1** の  $^{31}P$  NMR には、-17.8 ( $J = 30.3$  Hz)と-18.4 ( $J = 30.3$  Hz)に二重線のシグナルが 2 組認められた。これは分子内にフェニル基が二つ結合したリン原子と、フェニル基が一つだけ結合したリン原子の二種類が存在し、これらが遠隔カップリングしたためと考えられる。これまでによく知られているジホスフィンでは、二つのリン原子が化学的に等価であるため、このような遠隔カップリングは報告されておらず、カリックスホスフィン **1** の大きな特徴である。さらに  $^{13}C$  NMR においても 153.1 (dd,  $J = 17.5, 1.5$  Hz)と 153.0 (dd,  $J = 17.5, 1.4$  Hz)と 130.4 (dd,  $J = 6.9, 1.4$  Hz)のシグナルの分裂から C-P カップリングが確認された。以上の結果から、最終目的化合

物の一つの前駆体であるカリックスホスフィン **1** の合成に成功したことが確かめられた。

1-オクテンのヒドロホルミル化反応において、カリックスホスフィン配位子 **1** / [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] 触媒は高い触媒活性を示した (TABLE 1)。さらに *l/b* 値が 7.1 と、単座配位子であるトリフェニルホスフィンの 2 倍以上であったことから、**1** は 120 °C に近い比較的大きな bite angle を有する二座ホスフィン配位子として機能していることが示唆された。しかし、Xantphos の 52.4 からは大きく低下しており、これは Xantphos 骨格がカリックスアレーンプラットホームに固定化されたことで bite angle が影響を受けたためと考えられる。以上の結果から **1** をスルホン化して得られる **1-SO<sub>3</sub>Na** が、二相系反応において高い直鎖選択性および触媒活性を発現すると期待される。

TABLE 1. Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene in Toluene<sup>a</sup>

Entry	Ligand	Conversion [%] <sup>b</sup>	Yield [%] <sup>b, c</sup>	<i>l/b</i> <sup>d</sup>
1	PPh <sub>3</sub>	100	99	2.7
2	Xantphos	92	81	52.4
3	<b>1</b>	100	70	7.1

<sup>a</sup> Reaction conditions : substrate (4.0 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] (8.14 × 10<sup>-3</sup>), substrate/P/Rh = 500/ 4.4/1, toluene (5 mL), decane (0.04 mmol), 10 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, *t* = 12h, stirring speed 800 rpm. <sup>b</sup> Determined by GC analysis. <sup>c</sup> Yield of aldehydes. <sup>d</sup> Ratio (linear/branched) includes all branched aldehydes.

### 4. 参考文献

- (1) Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519–1529.
- (2) Leclercq, L.; Hapiot, F.; Ramkisoensing, K.; Reek, J. N. H.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Monflier, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 2070–2075.
- (3) Shimizu, S.; Shirakawa, S.; Sasaki, Y.; Hirai, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1256–1259.