

5-37

超分子金属錯体触媒のためのカリックスアレーン連結型Xantphos配位子

のデザインと合成経路の探索

日大生産工(院)

○猪瀬 真之

日大生産工

市川

隼人・清水

正一

1. 緒言

遷移金属錯体触媒を用いた反応は工業的に幅広く行われており、この触媒反応における活性、選択性などは主に配位子に依存するため、より優れた触媒反応を実現するために配位子の研究・開発が盛んに続けられている。ヒドロホルミル化反応は、工業的に大規模に行われている遷移金属触媒反応プロセスの一つであり、プロペンを原料としてブタナールが毎年800万トン以上製造されている。しかし、Rhなどの金属錯体触媒は非常に高価なので、その回収・再利用が容易に行える反応プロセスが必要である。有機相と親和性を示さない液相に遷移金属錯体触媒を固定した二相系ヒドロホルミル化では、反応終了後に生成物と触媒を容易に分離でき、さらに回収した触媒は再利用が可能であることから注目されている。例えば、水、フルオラス溶媒、イオン液体などの液相に遷移金属錯体を固定した二相系ヒドロホルミル化反応がこれまでに報告されている。中でも、水を用いた水相-有機相二相系ヒドロホルミル化反応は、Rhône-Poulencプロセスとして工業的に実際に用いられている¹。この反応系には、水溶性のトリフェニルホスフィントリスルホナト (TPPTS) を配位子としたRh錯体触媒が用いられ、触媒は、水相に固定化されていると見做すことができる。したがって、反応は、水相中で進行し、反応の進行とともに生成するアルデヒドは有機相として二相を形成する。しかし、高級アルケンは、水に対する溶解度が小さいので、この反応プロセスを適用することはできない。

この問題を解決する方法として逆相間移動触媒作用を利用する方法がある。Shimizuら²は、包接化合物であるカリックス[4]アレーンにホスフィノ基を導入し、これを配位子としたRh錯体触媒を用いた水相-有機相二相系ヒドロホルミル化反応を報告している。この系では、水に不溶な基質がカリックス[4]ア

レーンの疎水性空孔に包接され、水相に移動することにより反応が促進されていると考えられている。この錯体触媒は非常に高い活性を示し、さらには触媒を含む水相の回収・再利用が可能であることが、リサイクル実験により実証されている。しかし、この反応系では工業的に有用な直鎖アルデヒドの選択性が低いという問題は依然解決されずに残っている。

Caseyら³は、二座ホスフィン配位子が金属に配位してできるP-M-P角(bite angle)が120°付近になるような配位子をもった金属錯体をヒドロホルミル化の触媒に用いると、高い選択性で直鎖アルデヒドが得られることを示した。van Leeuwenら⁴は、このbite angleが120°付近となるキサンテン型二座ホスフィン配位子のXantphosおよびその類縁体を開発し、高い触媒活性と共に、従来の配位子と比べて著しく高い直鎖選択性が得られることを示した。

そこで本研究では、水に不溶な長鎖オレフィンに対しても水相-有機相二相系ヒドロホルミル化反応において、高い触媒活性および直鎖選択性を示し、さらには回収・再利用が可能な金属錯体触媒のための配位子の開発を目的として、Figure 1に示した分子構造をデザインし、その合成経路の探索を行っているのでその過程を報告する。

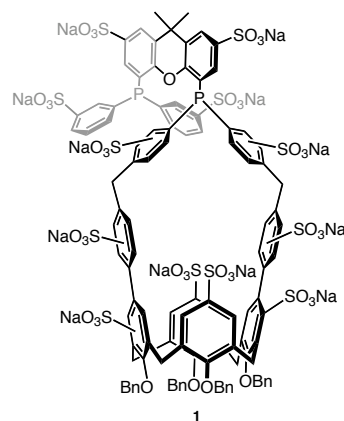
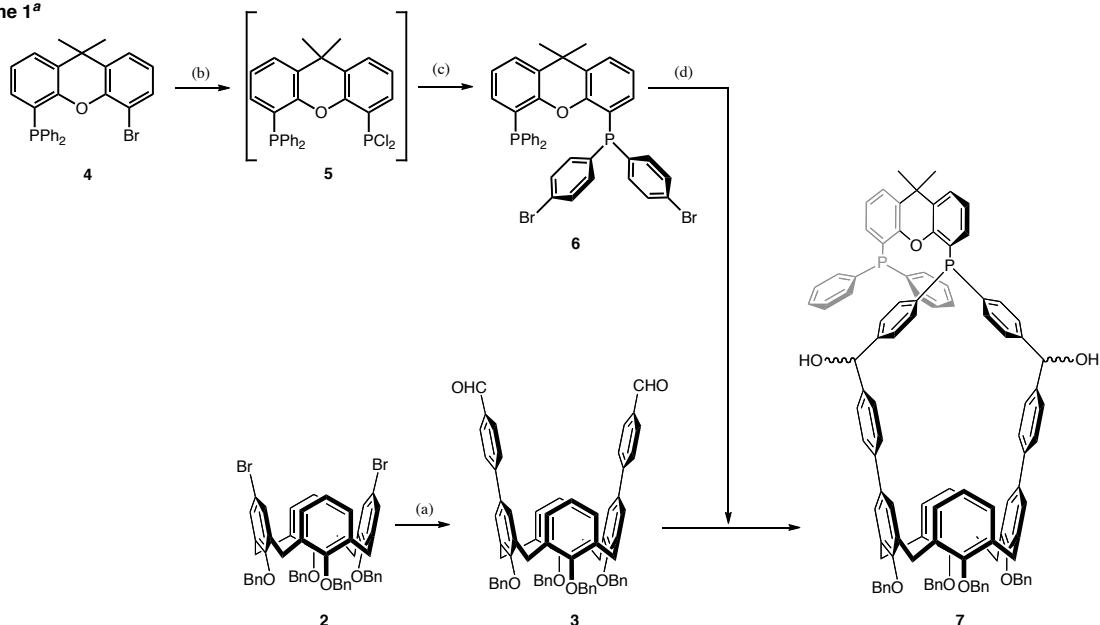


Figure 1. Novel water-soluble calixphosphine.

Design of Calixarene-Conjugated Xantphos Ligand for Supramolecular Metal Complex Catalyst
and Investigation of Synthetic Route

Masayuki INOSE, Hayato ICHIKAWA and Shoichi SHIMIZU

Scheme 1^a

^aReagents and conditions: (a) 1) *n*-BuLi, B(OCH₃)₃, THF, -78 °C, rt, 1N HCl; 2) Pd(OAc)₂, PPh₃, 4-bromobenzaldehyde, Toluene/1-PrOH, 2M Na₂CO₃, reflux; (b) *sec*-BuLi, PCl₃, THF, -78 °C; (c) *p*-BrPhLi, THF/Et₂O, -78 °C to rt; (d) *n*-BuLi, THF, -78 °C.

2. 実験

カリックス[4]アレーン部位は、**2** を出発原料として *n*-BuLi でジリチオ化し、4-ブロモベンズアルデヒドとの Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応(**3**, 75%)を経て合成した。

また、キサンテン部位は、既知化合物の **4** を *sec*-BuLi でリチオ化し、これを三塩化リンと反応させて中間体 **5** を生成させ、これと 4-ブロモフェニルリチウムとの求核置換反応 (**6**, 43 %)を経て合成した。

このようにして得られた **6** をジリチオ化し、**3** への求核付加反応によりカリックス[4]アレーン部位とキサンテン部位が連結したカリックスホスフィン **7** の合成反応を行った。

3. 結果および考察

6 の ¹H NMR スペクトルには、Xanthene 骨格の 3 位と 6 位の水素に帰属すると考えられるシグナルが δ 6.50 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ³J_{HP} = 3.8 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H) と δ 6.46 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ³J_{HP} = 3.9 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H) に二つ確認できた。これは、3 位と 6 位の水素の化学環境が異なっていることを示している。また 9 位のジメチル基に帰属されるシグナルが δ 1.65 (s, 6H) に確認できた。また、³¹P NMR スペクトルにおいても、-17.2 ppm (d, ⁶J_{PP} = 34.2 Hz) と -18.3 ppm (d, ⁶J_{PP} = 34.2 Hz) にその構造から推測される二重線のシグナルを確認できたことから、目的物 **6** が得られたことが

分かった。

7 を合成するためのカップリング反応で得られた反応混合物は、フラッシュクロマトグラフィーにより精製し、収率 20 %程度で、目的物と考えられる生成物を分離した。この画分の ¹H NMR スペクトルには、ホルミル基の水素に帰属されるピークがなく、またキサンテン骨格の 9 位のジメチル基に帰属されるシグナルが δ 1.29-1.33(m, 6H)で確認できた。さらに、カリックス部位のメチレン架橋に帰属されるシグナルが、δ 2.95-2.99(4H)と δ 4.20-4.25(4H)、ベンジル基に帰属されるシグナルが δ 7.79-5.18(8H)、またキサンテン部位とカリックス部位を連結しているメチン架橋に帰属されるシグナルが δ 4.48-4.78(2H)に認められたことから目的生成物が得られた可能性が高いと思われる。今後は、目的化合物の収率向上を目指し、その構造を同定する予定である。

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.
- 4) van Leeuwen, P. W. N. M.; Goedheijt, M. S.; Kamer, P. C. J. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1998**, 134, 243-249.