

水溶性超分子金属錯体触媒作用
－カリックスアレーン連結型 Xantphos 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)

○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、常に高い直鎖選択性の実現が求められている。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 位および proximal 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** および **2** (Figure 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 **13** および **2** の前駆体である **14** を合成し、有機相均一系ヒドロホルミル化反応を行ったのでその結果を報告する。

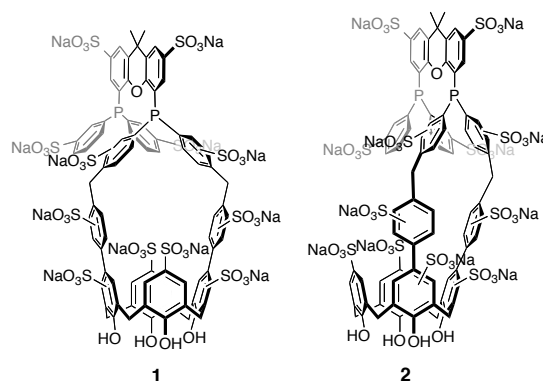
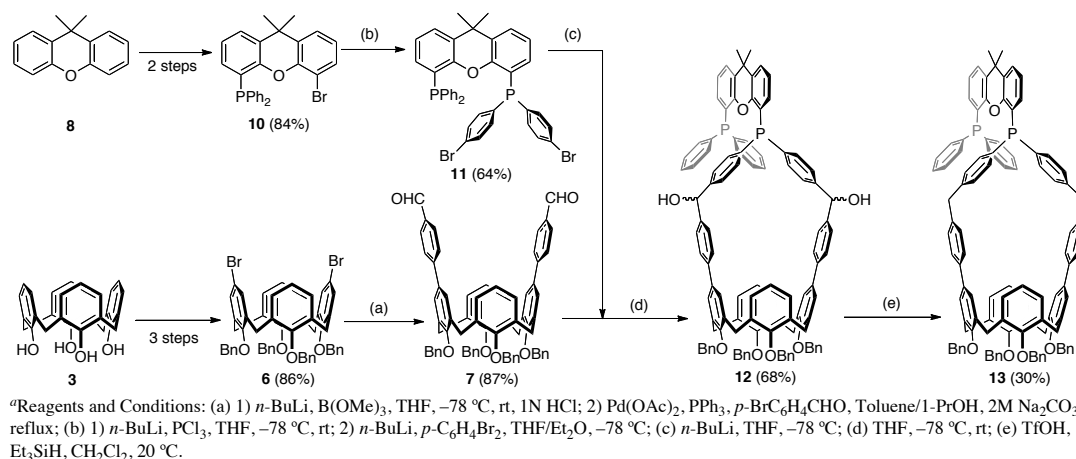


Figure 1 Designed Water-Soluble Calixphosphine.

2. 実験**2-1. カリックスホスフィン（前駆体 **13**, **14**）の合成**

3 を出発原料として 3 段階で **6** を合成し、**6** のジボロン酸誘導体と 4-プロモベンズアルデヒドとのカップリング反応によりカリックスアレーン部位 **7** を収率 87% で得た (Scheme 1)。Xantphos 部位の合成は、**8** を出発原料として 3 段階で行った。まず **10** を合成し、この **10** のリチオ化物を三塩化リン、2 等量の 4-プロモフェニルリチウムを順に反応させ、**11** を収率 64% で得た。次に、**7** と **11** の分子間環化反応により異性体混合物 **12** (62%) を、さらにこれを還元してヒドロキシ基が脱離した **13** を収率 30% で得た。同様に、proximal 位を環化させた異性体混合物 **14** の合成も行った。

Supramolecular Catalysis of Water Soluble Metal Complex
—Synthesis of Calixarene Ligands Bearing Xantphos Moiety and
Their Application to Hydroformylation Reaction—
 Miyuki GOTO, Hayato ICHIKAWA and Shoichi SHIMIZU

Scheme 1^a

2-2. 有機相均一系ヒドロホルミル化反応

[Rh(acac)(CO)₂] 2.1 mg (8.14×10⁻³ mmol), ホスフィン配位子 (6.52×10⁻² mmol), 1-オクテン 0.45 g (4.0 mmol), 内部標準物質としてウンデカン 0.12 g (0.80 mmol)をガラスライナーに秤取り, 脱気トルエン 5 mLを加え, CO/H₂ガスで加圧してオートクレーブ内で反応を行った。反応条件は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 とした。

3. 結果および考察

3-1. カリックスホスフィン (前駆体 **13**, **14**) の合成

得られた **12** の ¹H NMR スペクトルには, ホルミル基の水素に帰属されるシグナルが認められず, Xantphos 部位の 9 位のジメチル基の水素に帰属されるシグナルが 1.60 (m, 6H) ppm に確認できた。さらに, カリックスアレーン部位のメチレン架橋の水素に帰属されるシグナルが 4.23 (m, 4H), 2.97 (m, 4H) ppm, narrow rim に置換したベンジル基のメチレン水素に帰属されるシグナルが 5.17–5.00 (m, 4H), 4.91–4.78 (m, 4H) ppm, さらにヒドロキシ基の水素のシグナルが 5.71 (br s, 2H) ppm に現れたことから, 目的中間体が得られたと判断した。続いて還元した **13** の ¹H NMR スペクトルには, **12** のスペクトルにおいて存在した OH 基のシグナルが認められず, メチレン水素の増加が確認できたことからその構造を確認した。同様に, proximal 位を環化させた構造についても NMR スペクトルから構造を確認した。

3-2. 有機相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反応の結果

Table 1 Rh-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene.^a

entry	ligand	conversion (%) ^b	yield (%) ^{b,c}	<i>l/b</i> ^d
1	PPh ₃	100	99	2.85
2	13	88	58	48.1
3	14	76	66	44.3

^aReaction conditions : Substrate (4.0 mmol), ligand (6.52×10⁻² mmol), [Rh(acac)(CO)₂] (8.14×10⁻³ mmol), substrate/P/Rh = 500/8/1, Toluene (5 mL), 10 atm (CO/H₂ = 1/1), 80 °C, t = 12h, stirring speed 800 rpm. ^bDetermined by GC analysis. ^cYield of aldehydes. ^dRatio (linear/branched) includes all branched aldehyde.

を Table 1 に示した。[Rh(acac)(CO)₂]を触媒前駆体とし, **13** および **14** を配位子として用いた反応では, トリフェニルホスフィンほどの高い触媒活性は示さなかった。しかし, 直鎖アルデヒドと分枝アルデヒドの比 (*l/b* 比)は大きく改善された。**13** および **14** の Rh 金属錯体が高い触媒活性を示さなかったのは, 水相中で基質のオレフィンを包接する目的でデザインした構造が, 有機相中での反応においては立体障害の原因となったものと推測される。しかしながら, この配位子 **13** および **14** をさらに脱ベンジル化, スルホン化し, 水相/有機相二相系反応に用いた場合には, Rh 金属錯体触媒のカリックスアレーン空孔部にオレフィンが包接され, 触媒活性が向上するものと期待される。

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.