

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550068

研究課題名(和文) 金属貯蔵反応場を与える再利用可能なかご型ホスフィンスルフィド錯体触媒の開発

研究課題名(英文) Developmet of Recyclable Cage-Type Phosphine Sulfide Complex Catalysts Storing Metal Center

研究代表者

會澤 宣一 (Aizawa, Sen-ichi)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：60231099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々の炭素鎖の長さを持つ、空孔サイズの異なるかご型ホスフィン多座配位子をテンプレート反応で合成し、これを硫黄化あるいは酸化することによって、後周期低酸化数金属および前周期金属を空孔内に貯蔵でき、反応基質に対して立体選択性を有する新規かご型錯体触媒を合成する。さらに、かご型錯体を有機ポリマーに担持させることによって、希少元素の枯渇問題に対応できる半永久的にリサイクル可能な固体高分子錯体触媒を開発する。

かご型ホスフィン配位子の前駆体である四座配位子を合成し、かご型ホスフィンの合成において必要となるテンプレート反応は開発した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is syntheses of the cage-type phosphine sulfide or oxide which can store the catalytically active metal in the cavity. The precursor ligands with protection groups were prepared and the deprotection is being carried out. Some dithiolato bridged dinuclear five-coordinate trigonal-bipyramidal Pd(II) complexes are ready for the template reaction by using Grubbs' catalyst to obtain the final products.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：ホスフィンスルフィド 炭素 炭素カップリング 触媒 リサイクル かご型ホスフィン

1. 研究開始当初の背景

これまで後周期低酸化数遷移金属錯体触媒の有用な配位子としてホスフィンが広く用いられてきた。しかしながら、ホスフィンリン原子は触媒反応過程でホスフィンオキシドに容易に酸化され、それに伴い中心金属(イオン)は解離するため、触媒の再生・再利用は極めて困難であった。多くの有機合成反応に後周期第二、第三遷移金属錯体触媒が不可欠となっている現在、これらの金属元素の枯渇問題を解決する方法を見出すことは、我々に課せられた早急な課題である。

最近我々は、配位ホスフィンリン(III)原子を硫黄化してホスフィンスルフィド基($P^V=S$)とした場合、リン原子の酸化を阻止できるだけでなく、Pd(0)や Pt(0)等の後周期低酸化数遷移金属を熱力学的に極めて安定化できることを見出した (*Organomet.* **28**(20), 6067-6072 (2009))。ホスフィンスルフィド基の σ ドナー性は低く、触媒反応中の酸化的付加過程で生成する Pd(II)や Pt(II)錯体に対し置換活性であるため、触媒サイクルの妨げになることなく、高い触媒活性を維持できる。さらに、ホスフィンスルフィド基の π 受容性が、後周期低酸化数遷移金属(イオン)を熱力学的に安定化するため、触媒反応基質が消失した後も錯体の分解がほとんど起こらない。実際、ホスフィンスルフィド直鎖状ポリマーを用いて Pd(0)高分子錯体を合成して、炭素-炭素クロスカップリング反応を行うと、固体触媒として数回の再利用が可能であった (*Organomet.* **28**(20), 6067-6072 (2009))。しかしながら、鎖状配位子では金属回収能に限界がある。そこで、金属(イオン)の貯蔵場として応用可能である、これまでほとんど合成されていなかったかご型ホスフィンスルフィドの合成が待たれていた。

2. 研究の目的

これまで合成されたホスフィン多座配位

子として、直鎖状、分岐状、環状のものはあるが、かご型のものほとんど報告がない(唯一、二座のかご型ホスフィンの報告はある: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5537)。そこで、本研究では、申請者が以前報告したジチオラト架橋五配位三角両錐型 Pd(II)二核錯体 (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 91) を用いたテンプレート反応により、炭素鎖の長さやホスフィノ基の数が異なる種々の空孔サイズおよび炭素鎖の長さを持つかご型ホスフィン多座配位子の合成を試みる。続いて、ホスフィノ基の逐次硫黄化反応と、アミン配位子を用いた Pd(II)と低酸化数遷移金属(イオン)との置換反応により、ホスフィンスルフィド基が空孔内に配向するかご型低酸化数遷移錯体(図1)を合成する。

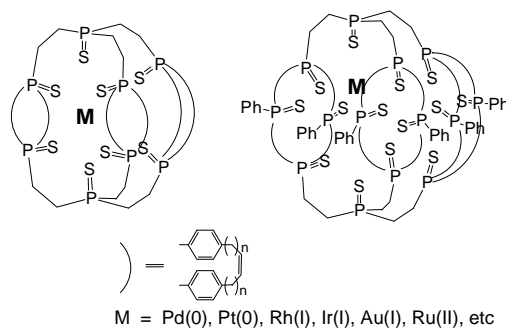


図1 かご型ホスフィンスルフィド錯体

さらに、かご型錯体をポリマー鎖に担持させ、固体高分子錯体(図2)とし、不均一系で触媒反応を行い、触媒活性や再利用性について検討する。

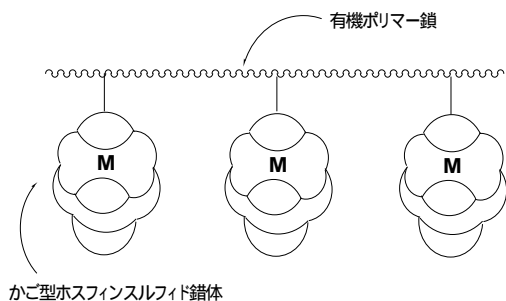


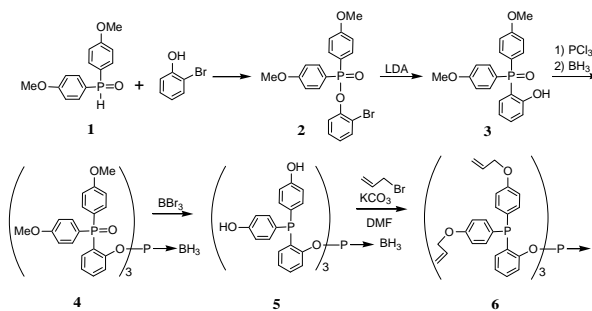
図2 高分子固体錯体触媒

また、ホスフィンスルフィドの硫黄原子を他のカルコゲン原子に替えて、空孔内に取り

込む金属の親和性を検討する。例えば V(V) や V(IV)のような前周期高酸化数遷移金属イオンを用いる触媒反応の場合は、ホスフィンオキシドが有効と考えられる。そこで、本かご型ホスフィンスルフィド錯体をかご型ホスフィンカルコゲニド錯体に拡張して、触媒として応用できる可能性を検討する。

3. 研究の方法

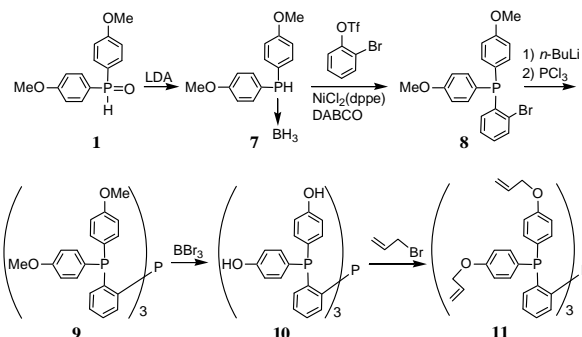
かご型ホスフィン配位子の前駆体である四座型ホスフィン-ホスファイト配位子 **6** の合成は、ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド **1** と 2-ブロモフェノールから Atherson-Todd 反応により 2-ブロモフェニルビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド **2** としたのち、オルトリチオ化による転位反応で四座型ホスフィン-ホスファイト配位子の前駆体であるオルト位にジアリールホスフィニル基を有するフェノール誘導体 **3** を合成する。つづいて、**3** と三塩化リンとの反応をさせ化合物 **4** を得て、三臭化ホウ素により化合物 **4** のメトキシ基の脱メチル化を行い **5** を得て、最終的にアリルプロマイドと反応させて、目的の前駆体 **6** を得る。



Scheme 1

別法としてかご型ホスフィン配位子の前駆体である四座型ホスフィン配位子 **11** を合成する。ニッケル触媒存在下、ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド **1** を還元し得られるビス(4-メトキシフェニル)ホスフィン-ボラン錯体 **7** と 2-ブロモフェニルトリフラートとのカップリング反応により(2-ブ

ロモフェニル)ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィン **8** を合成する。次に、**8** を *n*-BuLi を用いてオルトリチオ化した後に PCl_3 と反応させ **9** を得て、脱メチル化した後、アリルプロマイドと反応させて、**11** を得る。



Scheme 2

かご型ホスフィンジチオラト架橋五配位三角両錐 Pd(II 二核)錯体をテンプレートとしてかご型ホスフィン前駆体を Grubbs' 触媒で連結させて得る。

4. 研究成果

配位子合成に関しては、**1** と 2-ブロモフェノールから Atherson-Todd 反応により **2** を合成し、**2** のオルトリチオ化による転位反応で **3** を合成した。**3** と三塩化リンとの反応を検討したところ、**4** が低収率ながら得られた。しかし、三臭化ホウ素による化合物 **4** のメトキシ基の脱メチル化を行ったところ生成物は複雑になった。そこで、ニッケル触媒存在下で **1** を還元し、得られた **7** と 2-ブロモフェニルトリフラートとのカップリング反応により **8** を合成した。次に、(2-ブロモフェニル)ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィン **8** を *n*-BuLi を用いてオルトリチオ化した後に PCl_3 と反応させたが、立体障害により反応が進行せず化合物 **8** の脱臭素化体が得られた。*t*-BuLi を用いた場合でも **9** を得られなかった。

Scheme 1 の問題点であったメトキシ基の脱メチル化反応を回避する目的で、フェノール部分をシリル基で保護した基質を用いてかご型ホスフィン配位子の前駆体 **6'** の合成

を実施している。

かご型ホスフィンの合成において必要となるテンプレート反応にはジチオラト架橋五配位三角両錐 Pd(II 二核)錯体を用いるが、この二核錯体についてはジチオラト架橋配位子についてヘキサン、プロパン、エタンジチオールを用いて炭素鎖の長さを変えることができた。四座前駆体配位子ができ次第テンプレート反応を行なう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

Akabane, M., Yamamoto, A., Aizawa, S., Taga, A., Kodama, S., Simultaneous Enantioseparation of Monosaccharides Derivatized with L-Tryptophan by Reversed Phase HPLC, *Anal. Sci.*, 査読有, in press (2014)

Horino, Y., Takahashi, Y., Nakashima, Y., Abe, H., Relay Catalysis using a Gold(I) Complex/Brønsted Acid Binary System for the Synthesis of Hezoxasiloles, *RSC Advances*, 査読有, **4**, 6215-6218 (2014)

小玉修嗣, 赤羽麻美, 會澤宣一, 多賀淳, 山本敦, 早川和一, 新規な配位子交換 - キャピラリー電気泳動法による有機酸および単糖の光学異性体分析, *分析化学*, 査読有, **63**(5), 371-382 (2014).

Aizawa, S., Fukumoto, K., Kawamoto, T., Effect of Phosphine and Phosphine Sulfide Ligands on the Cobalt-Catalyzed Reductive Coupling of 2-Iodobutane with *n*-Butyl Acrylate, *Polyhedron*, 査読有, **62**, 37-41 (2013)

Kodama, S., Aizawa, S., Taga, A., Yamamoto, A., Honoda, Y., Suzuki, K., Kemmei, T., Hayakawa, K., Determination of α -hydroxy

acids and their enantiomers in fruit juices by ligand exchange capillary electrophoresis with a dual central metal ion system, *Electrophoresis*, 査読有, **34**, 1327-1333 (2013)

Kodama, S., Yamamoto, A., Aizawa, S., Honda, Y., Suzuki, K., Kemmei, T., Taga, A., Enantioseparation of α -Hydroxy Acids by Chiral Ligand Exchange CE with a Dual Central Metal Ion System, *Electrophoresis*, 査読有, **33**(18), 2920-2924 (2012).

Kodama, S., Taga, A., Aizawa, S., Kemmei, T., Honda, Y., Suzuki, K., Yamamoto, A., Direct Enantioseparation of Lipoic Acid in Dietary Supplements by Capillary Electrophoresis using Trimethyl- β -Cyclodextrin as a Chiral Selector, *Electrophoresis*, 査読有, **33**(15), 2441-2445 (2012).

Aizawa, S., Kodama, S., Mechanism of Change in Enantiomer Migration Order of Enantioseparation of Tartaric Acid by Ligand Exchange Capillary Electrophoresis with Cu(II) and Ni(II)—D-Quinic Acid Systems, *Electrophoresis*, 査読有, **33**(3), 523-527 (2012).

Aizawa, S., Kawamoto, T., Nishigaki, S., Sasaki A., Preparation and Properties of Sandwiched Trinuclear Palladium(II) Complexes with Tridentate Phosphine and Phosphine Sulfide Ligands, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **696**(12), 2471-2476 (2011).

[学会発表](計25件)

Horino, Y., Koshihara, R., Takahashi, Y., Abe, H., An Efficient Method for the Synthesis of Hexatrienes by Dimerization of Palladium Carbenoids Generated from σ -Allylpalladium Complexes, OMCOS17(Colorado, U. S. A.), September 28 – August 1, 2013.

Aizawa, S., Kodama, S., Kitano, Y., Change in Enantiomer Migration Order of Tartaric Acid on Ligand Exchange Capillary Electrophoresis with Cu(II) and Ni(II)—D-Quinic Acid System, International Congress on Analytical Science 2011, Kyoto, May 22-26, 2011. [P4078]

Kodama, S., Aizawa, S., Taga, A., Suzuki, K., Honda, Y., Kemmei, T., Yamashita, T., Kamide, I., Yamamoto, A., Enantioseparation of Galactose by Ligand-Exchange Capillary Electrophoresis Using Borate as a Central Ion of the Chiral Selector, International Congress on Analytical Science 2011, Kyoto, May 22-26, 2011. [P4078]

瀧澤香保里, 堀野良和, 阿部仁, パラジウム触媒による 1,2-ジアリール-3-トリメチルシリル-1-アリルアセテートの二量化による凝集誘起発光分子の合成, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋), 2014 年 03 月 27 日~2013 年 03 月 30 日

高橋侑, 堀野良和, 阿部仁, パラジウム触媒によるアルケニルホウ素化合物の異性化を利用したアルデヒドとトリエチルホウ素の 3 成分連結反応, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋), 2014 年 03 月 27 日~2013 年 03 月 30 日

小柴龍馬, 高橋侑, 堀野良和, 阿部仁, パラジウム触媒を用いた 3-ボルル-1-アリルアセテートと歪んだオレフィンとのシクロプロパン化反応, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋), 2014 年 03 月 27 日~2013 年 03 月 30 日

小玉修嗣, 赤羽麻美, 山本敦, 多賀淳, 會澤宣一, 早川和一, 有機酸のキラル配位子交換キャピラリー電気泳動分析, 第 30 回イオンクロマトグラフィー討論会 (長久手市), 2013 年 11 月 28 日~11 月 29 日

木谷崇宏, 會澤宣一, 含硫アミノ酸を架

橋した N O S 型 6 座配位子を有する Ni(II), Pd(II), および Cu(II)錯体の溶液内挙動, 錯体化学会第 63 回討論会 (沖縄), 2013 年 11 月 2 日~11 月 4 日

坪坂創至, 會澤宣一, L-システインをアミド架橋した配位子を有する Rh(III)錯体の合成と性質, 錯体化学会第 63 回討論会 (沖縄), 2013 年 11 月 2 日~11 月 4 日

春田裕史, 上野隆大, 會澤宣一, Pd(I)および Pt(I)二核錯体の酸化的付加反応に対するホスフィン架橋配位子および中心金属の効果, 錯体化学会第 63 回討論会 (沖縄), 2013 年 11 月 2 日~11 月 4 日

他 15 件

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称: パラジウム錯体及びその製造方法, 触媒並びに反応方法

発明者: 會澤宣一

権利者: 富山大学

種類: 特許

番号: 5135582

取得年月日: 2012 年 11 月 22 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

會澤 宣一 (AIZAWA Sen-ichi)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号: 60231099

(2) 研究分担者

堀野 良和 (HORINO Yoshikazu)

富山大学・大学院理工学研究部・准教授

研究者番号: 30547651