

平成22年 3月31日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065008

研究課題名（和文） 部分解離可能多座配位子の開拓

研究課題名（英文） Synthesis and Catalytic Properties of Hemi-labile Ligands

研究代表者

田中 正人 (TANAKA MASATO)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：20343163

研究成果の概要（和文）：

P=O 部分を持つ一連の配位子を合成し、パラジウム錯体における P=O 部分の配位挙動を明らかにした。これらの配位子は、エチレンの低重合や Heck 反応において高い活性を示した。一方、RC(O)基や R₂P(O)基の関係する反応では、その酸素原子と酸との相互作用によりこれらを活性化することで反応が促進されることが示唆された。これに基づいて、酸ハロゲン化物や H-P(O)R₂ のアセチレン類への付加反応等、合成化学的に有用な反応を開発できた。

研究成果の概要（英文）：

A series of ligands containing C=N and P=O moieties were created. These ligands displayed hemi-labile behaviors in palladium complexes due to interaction with oxygen of the P=O moiety and relatively high performance in ethylene oligomerization and Heck reaction. On the other hand, the foregoing observations suggested that the interaction of the oxygen in RC(O) and R₂P(O) moieties with acidic promoters would enhance the reactivity. On the basis of the assumption, we were able to develop efficient addition reactions of acid chlorides or HP(O)R₂ compounds with alkynes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	7,900,000	0	7,900,000
19年度	7,900,000	0	7,900,000
20年度	7,900,000	0	7,900,000
21年度	7,900,000	0	7,900,000
年度			
総計	31,600,000	0	31,600,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：有機工業化学、合成化学、触媒・化学プロセス、錯体触媒、配位子、有機リン化合物

1. 研究開始当初の背景

(1) Hemi-labile な配位子の研究は特にオレ

フィン の重合や低重合に関して行われている。一方、ホスフィンオキシドの配位子とし

ての性質についてもいくつかの総説に解説されている。しかし、hemi-labile な配位子において金属と相互作用する labile な部分が P=O 結合の酸素原子であるものについての研究は殆どなく、その合成例も極めて限られていた。

(2) 一方、配位子として用いられるのではなく、反応基質や反応剤から発生する中間体に見られるアシル基やホスフィニル基の酸素原子は酸との相互作用によって活性化され、触媒反応が効率的に進行し、若しくは選択性が変化することが期待されるが、そのような実例を、中間体レベルを含めて確認した例も殆どなかった。

2. 研究の目的

本研究は、配位子中に酸素原子、特に C=O 基や P=O 基を配した場合の酸素原子と中心金属との配位挙動、または、これらを含むアシル基やホスフィニル基の酸素原子と酸性成分との相互作用の詳細を検討し、新規な配位子の設計概念と触媒反応の新規なメカニズム概念を提案しようとしたものである。

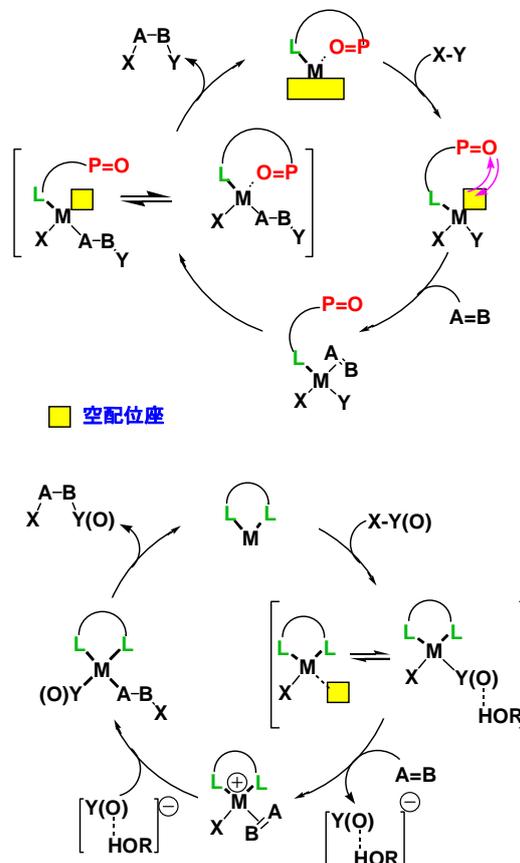
3. 研究の方法

(1) 強配位部分としてイミン、オキサゾリン、又はホスフィン部位、弱配位部分の P=O としてホスフィン酸エステル又はホスフィンオキシド部位を持つ配位子の全ての組み合わせについて、3 価リン化合物のアルブゾフ型反応、5 価リン化合物のリチウム試薬と塩化イミドイルの反応、オキサゾリンやホスフィンオキシドからのカルバニオンを利用する反応等により、合成法を開拓する。これらの配位子は下図の上段のスキームが示すように、配位座を適宜空けることにより、触媒反応が促進されるものと期待される。これに関する知見を得るために、これらの配位子と $[(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ や $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 等との錯体を合成し、過剰の当該配位子の効果や溶媒効果を含めて、錯体の配位挙動を検討する。更に、一般のホスフィン類等を添加してこれらとの配位の競合状況、特に弱配位部分の配位能についての知見を集積する。

(2) 一方、これらの配位子を用いて Pd 触媒による Heck 反応や Ni 触媒によるエチレンの低重合をプローブとして触媒性能を検討する。その際、溶媒、温度、配位子の添加量（配位子：金属比）等を変化させると共に、既存配位子、及び、既存配位子とホスフィン酸エステルやホスフィンオキシドを共に添加した系と比較する。これにより、活性・安定性と配位子の構造や配位挙動との相関性

についての系統的な知見を整理する。

(3) 下図の下段に関しては、酸塩化物、第 2 級ホスファイトやホスフィンオキシドのアセチレン類への付加反応をプローブとして、酸性添加物の効果を検討し、有意な添加効果を示す系については機構を検討すると共に、それを応用した合成反応を開拓する。



4. 研究成果

(1) 塩化イミドイルとホスファイト類のアルブゾフ反応が効率的に進行することを確認し、イミン部分とホスホナイト部分を有する配位子や、関連する一連の hemi-labile な配位子を合成した。また、ホスフィニルホスフィンオキシド等についても合成した。これらの配位子は Heck 反応においてこれまで高活性と報告されているものと同程度の活性を示すことを見いだした。これらの配位子のホスフィンオキシド部分の配位-解離の挙動についても主としてパラジウム錯体を用いて NMR により検討し、配位子と錯体の構造にも依存するが、hemi-labile な挙動を示すことが確認された。一方、hemi-labile な挙動を示すことを見いだした C=N 結合と P=O 結合の両者を含む配位子を用いるエチレンの低重合を検討した結果、 $10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ Ni h}^{-1}$ オーダーの低重合活性を示すことを明らかにした。

(2) ロジウム触媒の存在下、陰性基で置換された酸塩化物がアセチレンに対し、カルボニル基を失うことなく付加する反応が効率的に進行することを見いだし、その展開についても検討した。陰性基としては、塩素、フェニル基、アルコキシ基等でも問題なく進行した。この過程で、陰性基が塩素の場合にはアルキンと塩素付加 2 量化が副反応として進行することを見いだし、条件を検討することで高収率な合成法として確立した。更に、 α ケト酸塩化物の場合にも、カルボニル基を失うことなく反応が進行し、極めて脱カルボニル化しやすいことが知られている α ケトアシルパラジウム錯体とは異なり、 α ケトアシルロジウム錯体は安定であることを見いだした。これらの成果は均一系錯体触媒に関する国際会議の注目するところとなり、招待講演を行った。なお、カルボニル基との相互作用が考えられるカチオン類を添加すると、立体選択性が反転する場合があることを見いだし、反応性は低下した。

(3) 水素化ホスホン酸エステルと末端アセチレンの反応は分岐選択的に進行するのに対し、第 2 級ホスフィンオキシドの場合には直鎖選択的に進行することを以前に見いだし、これに関連して、この両者の混合体である水素化ホスフィン酸エステルでは選択性がみられない。しかし、キレート性ホスフィン、例えば dppe を配位子に用いると完全に分岐選択的に進行することを見いだし、キレート性ホスフィンの分岐選択性は極めて強く、第 2 級ホスフィンオキシドの場合でさえ分岐選択的に進行することも見いだし、

(4) キレート性ホスフィンの分岐選択性は、分岐状のアルケニル-Pd 錯体が中間体であることを示唆するものと考えられた。このことを確認するために、 α 、 ω -ジインと各種の H-P(O) 型化合物と反応させると、付加一環化反応が効率的に進行することを見いだし、仮説が実証された。また、イミン-ホスフィンオキシド系配位子では、dppe に匹敵する選択性は認められなかった。この過程で、単純なトリアリールホスフィン、特に、ジ-*o*-トリルフェニルホスフィンを用いると 2 分子の第 2 級ホスフィンオキシドが脱水素的に付加する全く新規な反応も見いだし、

(5) これに関係して、H-P(O)Ph₂ とモノインの反応は添加物としてホスフィン酸を加えると選択的に分岐付加体を与えることを以前に見いだし、一方、先に述べたように、キレート性ホスフィンによる分岐選択性は、分岐状のアルケニル錯体が中間体となるこ

とに基づくものと考えられる。Pd-dppe 錯体を用いる H-P(O)Ph₂ とジインの反応にホスフィン酸を加えると、分岐状のアルケニル錯体が中間体となるとの考察からの予期に反して付加環化反応が進行し、しかもホスフィン酸不存在下より極めて効率化されることが分かった。

(6) ホスフィン酸の作用機構を詳細に検討した結果、ホスフィン酸と Ph₂P(O)-Pd 中間体との間に水素結合があり、ホスフィン酸とパラジウムとの協奏触媒作用によって環化付加反応の生起と反応の効率化がもたらされたものと推定された。活性種に関する錯体レベルでの知見を得るため、ホスフィンオキシド及び添加するブレンステッド酸の塩基性度及び酸性度や立体因子を変化させて NMR で検討した結果、これらの要因に支配される水素結合の程度が反応の活性種の発生に大きく係わっており、H-P(O)R₂ が Pd 中心と相互作用して発生する Pd-P(O)R₂ の酸素原子への水素結合が、P(O)R₂ 部分の解離を引き起こし、これにより配位数の低下したカチオン性 Pd 錯体が生成し、それに不飽和結合が配位することにより反応が進行することを明らかにした (先の図面下段参照)。また、水素結合した錯体は、X 線結晶構造解析にも成功した。このことは、本反応が、Pd とブレンステッド酸の両者の協奏触媒作用に基づいて、固体触媒に見られる酸性担体上での金属触媒の作用と対比できる新規概念の触媒作用を発現したものであり、本特定領域研究の意図した触媒設計概念を実証したものであると自負している。

(7) 上記の協奏機能触媒作用は、それを応用することで、これまで困難であったジアルキルホスフィンオキシドの付加反応を初めて可能にしたばかりでなく、アルキルアリールホスフィンオキシドやジアリールホスフィンオキシドとの反応性の比較から、ホスフィンオキシドの構造に依存して、律速段階が変化することを示唆する興味深い結果も得られた。

(8) 以上の研究の過程で、塩基触媒による H-P(O) 結合のアセチレンへの付加反応も見いだし、生成物の発光特性を明らかにし、センサー材料としての応用に展開した。

(9) 更に、ヘテロ原子化合物の付加反応の研究をイオウ化合物に拡張し、ニッケル触媒によるアリルスルフィドのアルキンへの付加反応を見いだし、本反応は、dppb のようなバイトアングルの大きな配位子で効率的に進行する。同様な検討を関連するセレン化合物に拡張し、同様な反応が進行することを認

めた。

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 16 件)

- ① Synthesis of 1,4-Dichloro-1,3-Butadienes by Rhodium-Complex-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Trichloroacetyl Chloride, Taigo Kashiwabara, Kouichirou Fuse, Takeshi Muramatsu, Masato Tanaka, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9433-9439 : 査読有り
- ② Pd-Catalyzed Addition-Carbocyclization of α,ω -Diyne with $H-P(O)R_2$ Compounds, Jun Kanada, Koh-ichiro Yamashita, Satish Kumar Nune, Masato Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6196-6199 : 査読有り
- ③ Aggregation-Induced Emissions of Dendritic Phosphole Oxides, Takanobu Sanji, Kentaro Shiraishi, Taigo Kashiwabara, Masato Tanaka, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1680-1684 : 査読有り
- ④ Synthesis of 1,2-Diketones by the Transition Metal-Catalyst-Free Reaction of α -Oxo Acid Chlorides or Oxalyl Chloride with Organostannanes, Taigo Kashiwabara, Masato Tanaka, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3958-3961 : 査読有り
- ⑤ Sugar-Phosphole Oxide Conjugates as "Turn-on" Luminescent Sensors for Lectins, Takanobu Sanji, Kentaro Shiraishi, Masato Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 270-273 : 査読有り
- ⑥ Rhodium-Complex-Catalyzed Addition Reactions of Chloroacetyl Chlorides to Alkynes, Taigo Kashiwabara, Kohichiro Fuse, Ruimao Hua, Masato Tanaka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5469-5472 : 査読有り
- ⑦ Base-Mediated Cyclization Reaction of 2-Alkynylphenylphosphine Oxides: Synthesis and Photophysical Properties of Benzo[*b*]phosphole Oxides, Takanobu Sanji, Kentaro Shiraishi, Taigo Kashiwabara, Masato Tanaka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2689-2692 : 査読有り
- ⑧ Synthesis and Photophysical Properties of Phosphole-Cored Dendrimers, Takanobu Sanji, Kentaro Shiraishi, Masato Tanaka, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3611-3614 : 査読有り
- ⑨ Ni-Catalyzed Addition Reaction of Allylic Selenides to Alkynes, Koh-ichiro Yamashita, Hideaki Takeda, Taigo Kashiwabara, Ruimao Hua, Shigeru Shimada, Masato Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 6655-6659 : 査読有り
- ⑩ Palladium-complex-catalyzed regioselective Markovnikov addition reaction and dehydrogenative double phosphinylation to terminal alkynes with diphenylphosphine oxide, Naotomo Dobashi, Kouichiro Fuse, Takako Hoshino, Jun Kanada, Taigo Kashiwabara, Chihiro Kobata, Satish Kumar Nune, Masato Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 4669-4673 : 査読有り
- ⑪ Palladium-catalysed regioselective addition reaction of ethyl phenylphosphinate with terminal acetylenes: Ligand- and solvent-dependent regioselectivity, Satish Kumar Nune, Masato Tanaka, *Chem. Commun.*, **2007**, 2858-2860 : 査読有り
- ⑫ Nickel-Catalyzed Thioallylation of Alkynes with Allyl Phenyl Sulfides, Ruimao Hua, Hideaki Takeda, Shun-ya Onozawa, Yoshimoto Abe, Masato Tanaka, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 263-266 : 査読有り
- ⑬ Multinuclear Palladium Compounds Containing Palladium Centers Ligated by Five Silicon Atoms, Shigeru Shimada, Yong-Hua Li, Yoong-Kee Choe, Masato Tanaka, Ming Bao, Tadafumi Uchimaru, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2007**, *104*, 7758-7763 : 査読有り
- ⑭ Decarbonylative Coupling of Fluorobenzoyl Chlorides with Hexamethyldisilane in the Presence of Pd Complex Catalyst: Extremely Facile Decarbonylation of Pentafluorobenzoyl-Pd Complex Relevant to $C_6F_5SiMe_3$ Formation, Taigo Kashiwabara, Masato Tanaka, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4648-4652 : 査読有り
- ⑮ Group 10 Transition-metal Complexes with Metal-silicon Bonds Derived from 1,2-Disilylbenzenes and Bis(2-silylphenyl)silane, Shigeru Shimada, Masato Tanaka, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 991-1011 : 査読有り

⑩ A Pt^{III}₂Si₂ Four-Membered Cycle and a Dinuclear Platinum Complex Bridged by a Cyclodisiloxane Ring, Shigeru Shimada, Yong-Hua Li, Maddali L. N. Rao, Masato Tanaka, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3796-3798 : 査読有り

[学会発表] (計 5 8 件)

① Masato Tanaka, Palladium-Catalyzed Addition-Cyclization of Diynes with Diphenylphosphine Oxide in the Presence of Diphenylphosphinic Acid, The 14th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 平成21年10月8~10日, Nagoya

② Masato Tanaka, Disilylbenzenes: Rich Sources for Silyl-Metals of Unusual Structures, International conference on organometallic and coordination chemistry, 平成20年9月2~8日, Nizhny Novgorod, Russia

③ Masato Tanaka, Addition Reactions of Acid Chlorides across Alkynes, The 16th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 平成20年7月6~11日, Florence, Italy

④ Jun Kanada, Masato Tanaka, Palladium-Catalyzed Addition-Cyclization Reaction of Diphenylphosphine Oxide with Diynes in the Presence of Phosphinic Acid, The 16th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 平成20年7月6~11日, Florence, Italy

⑤ Masato Tanaka, Catalytic Reactions of Hydrooligosilanes, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 平成20年6月1~6日, Jeju, Korea

⑥ Masato Tanaka, Selective Markovnikov Addition of P-H Bond to Terminal Alkynes and Related Reactions, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007, 平成19年12月17-21日, Singapore

⑦ Masato Tanaka, Recent progress in H-P bond addition catalysis, The 15th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 平成18年8月20-25日, Sun City, South Africa

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

① (Z, Z) - 1, 4 - ジハロ - 1, 3 - ブタジエン化合物の製造方法、田中正人、柏原泰吾、東京工業大学、特許、特願 2008-200200、出願日 20.7.4、国内

② 分枝鎖状アルケニルホスフィンオキシド化合物の製造方法、田中正人、N. Satish Kumar、田中良典、東京工業大学と大八化学との共願、特許、特願 2007-059928、出願日 19.3.9、国内

③ 1, 2 - ビス (ジアリールホスフィニル) エテン骨格を有する化合物の製造方法、田中正人、田中良典、東京工業大学と大八化学との共願、特許、特願 2007-53468、出願日 19.3.2、国内

④ 1, 4 - ジクロロ - 3 - ブテン - 2 - オン化合物及びその製造方法、田中正人、柏原泰吾、東京工業大学、特許、特願 2007-054811、出願日 19.2.5、国内

⑤ 有機リン置換ピロール化合物及びその製造方法、田中正人、N. Satish Kumar、田中良典、東京工業大学と大八化学との共願、特許、特願 2007-31226、出願日 19.2.9、国内

[その他]

ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~gosei/tanaka/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 正人 (Tanaka Masato)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号 : 2 0 3 4 3 1 6 3

(2) 研究分担者

三治 敬信 (Sanji Takanobu)

東京工業大学・資源化学研究所・特任准教授

研究者番号 : 0 0 2 8 7 4 8 4

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :