

平成21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. 研究計画の概要

(1) 窒素又は3価リン部位と、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合成法を開拓する。

(2) 既存の配位子を基準としてこれらの配位子の触媒反応における性能を評価する。特に、重合反応、ヘック反応、有機リン化合物の合成反応、その他のヘテロ原子導入反応を中心に検討する。

2. 研究の進捗状況

アルブゾフ反応を塩化イミドイル及び関連化合物に応用し、20種の新規配位子を合成した。これらの配位子は、エチレンの低重合反応やヘック反応において、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検討し、配位子と錯体の構造にも依存するが、部分解離することが確認された。ヘテロ原子化合物の合成では、ニッケル触媒によるアリルスルフィドやアリルセレニドの反応にも効果的であることを見いだした。上記配位子をH-P結合の付加反応による有機リン化合物の合成に応用し、選択性が従来の配位子とは逆転すること、2つのH-P結合が脱水素を伴って付加する反応も進行することも見いだした。これらの知見の機構的考察から、ジインの場合には効率的に環化反応が進行するものと予期されたが、その予想は実験により実証され、従来不成功であった環状

リン化合物の合成に成功した。その過程で、ホスフィン酸を添加すると環化反応が一層効率化されることを見だし、環化反応が一般化されると共に、収率を大きく改善できた。このようなホスフィン酸の効果は配位子の部分解離挙動と関係するものと予測し、作用機構を詳細に検討した結果、金属に配位したP(0)部分の酸素原子にホスフィン酸が水素結合してP(0)部分を3価の配位子に変換しその解離を促進することで、反応が効率化されるものと分かった。現在はその錯体の単離とX線による構造決定を予定している。

以上の過程で、酸塩化物の付加反応や置換反応によるヘテロ原子化合物の新規厚生反応を開拓した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

当初予定していた配位子の合成とその配位子性能の検証は順調に進捗し、また、部分解離挙動についても錯体レベルで確認できた。性能面では従来既知の高性能配位子と遜色はないが、それらを凌駕することは出来ていない。一方で、別途添加するホスフィン酸が配位部分を解離させる役割を担う全く新規な現象を見だし、それによるリン化合物合成の効率化に成功している。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 合成した新規配位子を広範囲の反応で

性能試験を行い、それらの構造に応じた特異的挙動を探索する。

(2) ホスフィン酸の効果の錯体レベルでの検討を継続し、作用機序を明らかにする。また、それを通じて、他の反応への転用の可能性を明らかにする。

5. 代表的な研究成果

(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 12 件)

- ① Rhodium-Complex-Catalyzed Addition Reactions of Chloroacetyl Chlorides to Alkynes, Kashiwabara Taigo, Fuse Kohichiro, Hua Ruimao, Tanaka Masato, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5469-5472 : 査読有り
- ② Palladium-catalysed regioselective addition reaction of ethyl phenylphosphinate with terminal acetylenes: Ligand- and solvent-dependent regioselectivity, Satish Kumar Nune, Tanaka Masato, *Chem. Commun.*, **2007**, 2858-2860 : 査読有り
- ③ Nickel-Catalyzed Thioallylation of Alkynes with Allyl Phenyl Sulfides, Hua Ruimao, Takeda Hideaki, Onozawa Shun-ya, Abe Yoshimoto, Tanaka Masato, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 263-266 : 査読有り
- ④ Palladium-complex-catalyzed regioselective Markovnikov addition reaction and dehydrogenative double phosphinylation to terminal alkynes with diphenylphosphine oxide, Dobashi Naotomo, Fuse Kouichiro, Hoshino Takako, Kanada Jun, Kashiwabara Taigo, Kobata Chihiro, Satish Kumar Nune, Tanaka Masato, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 4669-4673 : 査読有り
- ⑤ 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, Kashiwabara Taigo, Tanaka Masato, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4648-4652 : 査読有り

[学会発表] (計 46 件)

- ① 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
- ② Masato Tanaka, Palladium-Catalyzed Addition-Cyclization Reaction of Diphen-

yl phosphine 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

③ Masato Tanaka, Catalytic Reactions of Hydrooligosilanes, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 平成 20 年 6 月 1 ~ 6 日, Jeju, Korea

④ 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

⑤ 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

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

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