

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月8日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655016

研究課題名（和文）水／有機溶媒 2 相界面の特性を利用した新しい選択的アリル化触媒反応の開発

研究課題名（英文）Development of new selective allylation catalysis based on characteristic feature of water/organic solvent biphasic interface

研究代表者

小宮三四郎 (KOMIYA SANSHIRO)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00111667

研究成果の概要（和文）：

本研究では、水／有機溶媒 2 相系での TPPTS を配位子とする水溶性パラジウム触媒を用いたベンゼンチオールチオールのアリル化反応を検討した。この反応では、入手しやすいアリルアルコールをアリル源とするとともに、分岐体のアリルスルフィドを優先的に与えた。興味深いことに、攪拌速度が高い時には（1500 rpm）、分岐体の選択性が高く、一方水／ヘキサンの界面が確認できる程度の低い攪拌速度（300 rpm）時には、直鎖のアリルスルフィドが生成した。このような機械的攪拌操作により化学反応の選択性が制御されることは一般にはほとんどない。この反応は、界面に生成すると考えられるより触媒活性の高い η^1 -アリルパラジウム触媒活性種がベンゼンチオールと優先的に S_N2' 型で反応することにより、分岐型の生成物の割合が向上したものと考えられた。

研究成果の概要（英文）：

The present research deals with water/hexane biphasic catalytic allylation of benzenethiol in the presence of water soluble palladium complex having TPPTS ligands. In this reaction, easily obtainable allylic alcohols were used as allylation reagents and branched allylic sulfides were preferentially obtained. Interestingly, the more high stirring speed of the reaction solution (1500 rpm), the more branched allylic sulfides formed. Such control by mechanistic stirring is very rare in chemical reactions in general. The present selectivity control is considered to be arisen from preferential reaction of highly active η^1 -allylpalladium intermediate which is considered to be produced in the interface of water/hexane layers, by S_N2' reaction of benzenethiol giving mainly branched allylic sulfides.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	420,000	3,420,000

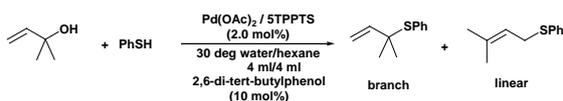
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学、触媒反応、攪拌、二相系触媒

1. 研究開始当初の背景

当初、水中では不安定と推定されていた有機遷移金属錯体の安定性や反応性を明らかにするため、TPPTS などの水溶性配位子を持つ安定な有機遷移金属錯体の研究を行っていたが、水中での反応性を応用するため水/ベンゼン二相系での触媒反応を検討していた。反応が二相系のため効率を良くするため攪拌は比較的激しく行っており、アリル化反応では分岐体生成率の高い反応を見出していた。この研究の中で、偶然ではあるが、攪拌が止まってしまった時の分岐体生成比は非常に小さいということを見出した。この偶然の発見から、攪拌という物理的操作が触媒的化学反应の位置選択性を変化させているということに初めて発見し、その要因を明らかにするため、この研究を開始した。このような結果は未だ一般的には認知されていない考え方であり、そのメカニズムと応用は非常に興味深い。



2. 研究の目的

本研究の目的は、水/有機溶媒 2 相系触媒反応の 2 相界面の特性を利用した、全く新しい化学反応制御法を開拓することである。具体的には、パラジウム触媒を用いたチオールのアリル化反応の位置選択性を 2 相系媒体の攪拌速度の違いにより制御する。一般に機械的攪拌により化学反応性は制御されないが、本研究では、この全く新しい反応手法を検証するとともに、その理由を解明し、全く新しい反応法へ展開するための基礎的知見を提供する

3. 研究の方法

本研究における機械的攪拌条件によるベンゼンチオールの触媒的アリル化反応の位置選択性制御は、界面と溶液内の触媒の構造と機能の違いに起因するとの仮説に基づき、その機構を解明するとともに、反応の汎用性や応用性について明らかにする。具体的には以下の事項を検討する。

- (1) 触媒の検討: 使用する酢酸パラジウムの検討および活性種としての TPPTS を配位子持つアリルパラジウム錯体の合成と触媒活性の検討を行う。
- (2) 攪拌速度と反応の位置選択性の相関を明らかにする。またその時の二相系媒体を目視することにより、その差異

を明確化する。

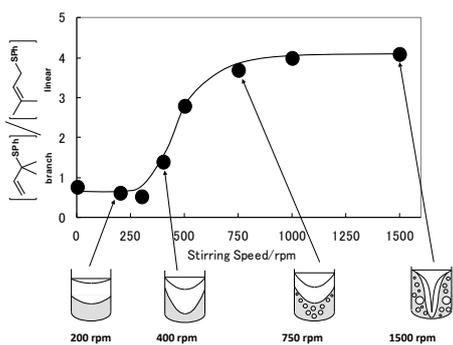
- (3) 反応基質が選択性に与える効果: アリルアルコールの 1, 2, 3 位に種々の置換基 (Me, Et, Ph など) を導入し、選択性の変化を明らかにする。また、ベンゼンチオールの o, m, p 位に置換基を導入し、電子のおよび立体的効果を確認する。
- (4) 溶媒の効果: 有機溶媒として水と混合しないベンゼン、トルエン、酢酸エチルなど極性の違う溶媒を用いて検討する。
- (5) 界面の面積の依存性: 低攪拌状態で界面の面積を定量的に変化させることにより、界面積が及ぼす効果を明らかにし、界面に存在する触媒の活性の影響を明らかにする。
- (6) 触媒金属の効果: 触媒として、Pd, Co, Rh, Ir, Fe, Ru などを用い、金属の種類による違いを検討する。

4. 研究成果

触媒としてのパラジウム錯体の純度が反応に与える効果を検討した。その結果、市販の酢酸パラジウムは不純物が多く含まれており、再現性をとることが難しかった。そのため再結晶で精製または合成したものを用いることによりおおむね再現性のある結果を得ることができた。酢酸パラジウムまたはゼロ価パラジウム錯体 Pd₂(dba)₃ と TPPTS の混合系を触媒として反応を行い時間収率曲線を検討したところ、再現性に乏しく誘導期間が見られた。そこで触媒調整のため数時間をとると、再現性が得られることが分かった。これは水中で活性中間体ができるまでにある程度時間が必要であることを意味する。そこで活性中間体と思われるアリルパラジウム錯体を合成し、触媒として用いると誘導期間はなくなることが明らかとなった。

このように再現性のあるアリルパラジウム錯体を触媒として用い、攪拌速度の異なる条件で 1, 1-ジメチルアリルアルコールまたはブレンニルアルコールをアリル化剤として、ベンゼンチオールのアリル化反応を検討したところ、どちらの場合にも攪拌速度が 1500 rpm のときには分岐したアリスルフィドが優先的に生成した。これに対し、攪拌速度が 300 rpm では直鎖の生成物の割合が多く生成した。これらの結果は、水/ヘキサン界面でおきる触媒反応が分岐生成物を優先的に生成していることを示唆している。実際、500 rpm より高攪拌状態では液胞が多量に生成しており、300 rpm では明らかな水/ヘキサン界面が目視された。界面での触媒の構造や反応についての直接的な情報はまだ得られていないが、アリルパラジウム触媒種のアリ

図1. 攪拌速度に対するアリルスルフィド生成物の分岐/直鎖比



ル基側は疎水性なので有機溶媒側に向き、その反対側には水溶性配位子である TPPTS が向くように優先的に配列しているのではないかと推定した。界面にあるこのアリルパラジウム種は、 η^1 型の構造をとり、ヘキサン中に存在するベンゼンチオールが S_N2' 型で直接相互作用し、分岐型のアリルスルフィドを優先的に与えたものと推定した。一方、水単相系中では直鎖型のアリルスルフィドが優先的に生成した。この結果は、水中ではスルフィドアニオンが η^3 -アリルパラジウム中間体の立体障害の小さな炭素へ優先的に反応するためと考えられる。この推定を明らかにするためには、界面の状態をより詳細かつ直接的に検討する必要がある。

図2. 水および二相系触媒界面における触媒活性種の予想構造

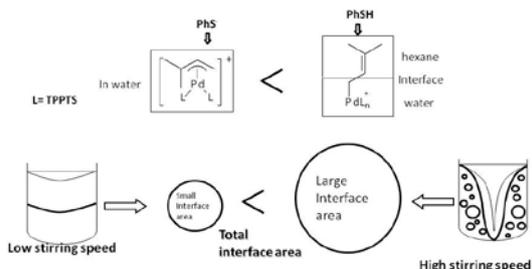


表1. 攪拌速度の違いによるアリルスルフィドの分岐/直鎖比

Allylic alcohol	Stirring speed /rpm	Time /h	Yield/%		[branch] / [linear]
			branch	linear	
	1500	5	76	18	4.1
	300	24	41	53	0.80
	1500	24	42	12	3.5
	300	24	17	37	0.46
	1500	3	61	36	1.7
	300	24	25	68	0.38
	1500	5	62	35	1.8
	300	24	28	65	0.47
	1500	8	53	40	1.33
	300	24	25	63	0.39

他の置換アリルアルコールについても同様の傾向が観測された(表1)。

さらにこの反応では、界面活性剤の添加、特にアニオン性の界面活性剤が特段の分岐体選択性を向上させることが明らかになった。この場合には、反応系がエマルジョン状態になっていることが確認されており、分岐体を生成すると思われる活性中間体の濃度が、界面活性剤によるミセルの生成によって増加したのではないかと推定した。いずれにしても、水/有機溶媒のまじりあわない界面において、分岐体生成に有効な触媒活性種が生成していると考えられることができる。しかし活性種の構造や反応性については、ソフトな液液界面にあるため直接的に見ることは現代の科学的手法では困難であり、本質的解明には至ることができなかった。水/有機溶媒界面の状態を探るための一手法として、界面張力の測定を行い、触媒がある場合とない場合、イオン性または中性の錯体がある場合など比較検討を行ったが、その違いには有意な差が見られず、物理的な違いを見出すことはできなかった。今後は理論計算による推測も可能であるが、溶媒分子の取り扱いには未だ信頼性の高いものはない。今後の液液界面の状態を見ることのできる時間分解型の物理化学的研究手法の発展が、このような物理的要因が化学反応へ及ぼす異常現象の本質の解明につながることを期待したい。

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1件)

- ① Nobuyuki Komine, Kohtarō Ishiguro, Sachiyo Kanai, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Branch selective allylation of acetylacetone catalyzed by water-soluble rhodium complex catalyst, *J. Organomet. Chem.*, 696, 2011, 1927-1930 (査読有)

[学会発表] (計6件)

- ① Sanshiro Komiya, Mixing Speed-Controlled Regioselective Allylation Catalyzed by Water-soluble Palladium(II) Complex in Water/Hexane Biphasic Media, The 15th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry for Renewable Energy Research (招待講演), 2011年10月7日, Cheju (Korea)
- ② 小宮三四郎, 水中での有機金属反応と水/有機溶媒二相系触媒反応, 第108回触媒討論会 (招待講演), 2011年9月22日, 北見工大 (北見)

- ③ 齋藤健史・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、攪拌により選択性が制御される水/ヘキサン二相系アリル化錯体触媒反応, 第 61 回錯体化学討論会, 2011 年 9 月 18 日, 岡山理科大 (岡山)
- ④ Sanshiro Komiya, Mechanical stirring can control the selectivity of palladium(0) catalyzed allylation in water/hexane biphasic media, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010 年 12 月 17 日, ホノルル (アメリカ合衆国)
- ⑤ 小峰伸之, 小菅裕文、平野雅文、小宮三四郎、水/ヘキサン二相系界面により制御されたベンゼンチオール の位置選択的アリル化触媒反応, 57 回有機金属化学討論会, 2010 年 9 月 16 日, 中央大学 (東京)
- ⑥ Sanshiro Komiya, Water/Hexane Biphasic Catalysis Enable Pd-Catalyzed Branch-Selective Allylation of Benzenethiol: An Unexpected Aspect of Catalysis, Inaugural International Conference on Molecular & Functional Catalysis (招待講演), 2010 年 7 月 13 日, センターザ (シンガポール)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~hirano/kohrc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小宮 三四郎 (KOMIYA SANSHIRO)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 00111667

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし