

固相多点担持ホスフィン配位子の設計・合成・触媒機能

(東大院総合文化) ○岩井智弘

Synthesis and Catalytic Applications of Multipoint Solid-Supported Phosphine Ligands
(Department of Basic Science, Graduate School of Art and Sciences, The University of Tokyo)

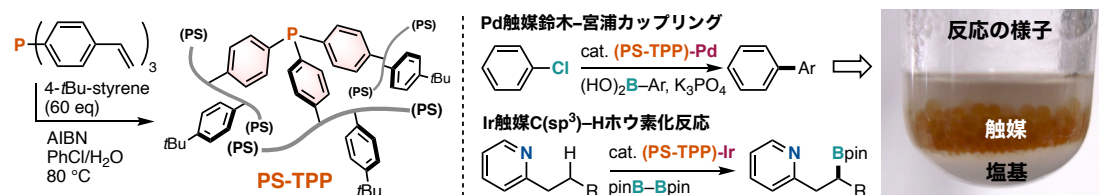
○Tomohiro Iwai

The immobilization of molecular metal catalysts on solid supports is expected as a method for improving the efficiency of synthesis process. However, in many cases, their catalytic activities were decreased compared to the homogeneous counterparts due to unfavorable interactions between solid supports and active sites. The author has developed multipoint solid-supported phosphine ligands, which were effective for producing coordinatively unsaturated metal species based on active site isolation on solid supports. These solid-supported phosphines showed high ligand performance in several transition-metal catalysis.

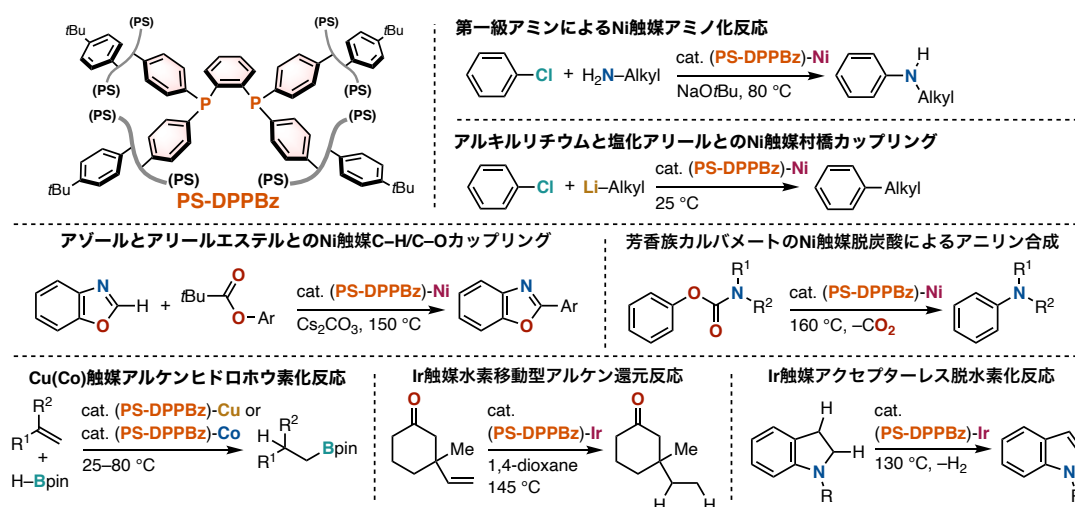
Keywords : Phosphine ligands; Transition-metal catalysts; Heterogeneous catalysts; Polystyrene; Silica gel

分子性金属錯体触媒の固相担持は、触媒の分離・再利用の観点から合成プロセスの効率化が期待される。しかし、担体と活性サイトとの相互作用のために、対応する均一系触媒よりも活性が低下することが多い。演者らは、活性サイトを固体上に孤立化するアプローチから、配位不飽和金属種の生成に有効な固相多点担持ホスフィン配位子を開発した。この新型配位子から調製した不均一系金属触媒は、均一系触媒を凌駕する性能を示し、いくつかの高難度化学反応を実現した。以下にその詳細を示す。

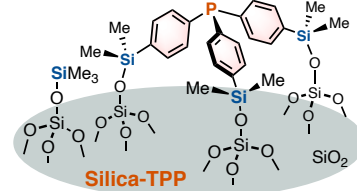
1) ポリスチレン担持^{1,2)}: ポリスチレンは化学的安定性に優れていることから、固定化金属触媒の担体として古くから利用されてきた。しかし、柔軟なポリスチレン鎖のもつれに起因した活性低下がしばしば問題となる。演者らは、ホスフィンユニットを高分子架橋部位に配することで、高分子マトリクス内で活性サイト同士が接近しないホスフィン架橋法を考案した。トリス (*p*-スチリル) ホスフィンとスチレン類の共重合により合成したポリスチレン架橋ホスフィン PS-TPP は遷移金属と 1:1 錯形成し、モノ配位錯体を活性種とする Pd 触媒による塩化アリールのクロスカップリングや Ir 触媒による配向基誘引型 C(sp³)-H ホウ素化反応の有効な配位子として機能した。対応する一点固定化配位子や可溶性配位子からは触媒活性が低下したことから、本法の有効性が示された。最近では、ホスフィン架橋法に基づき合成したポリスチレンモノリス固定化 Pd 触媒がフロー型鈴木-宮浦カップリングに適用できることを示した。



次に、ホスフィン架橋法をキレート配位子に展開し、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン骨格を有するポリスチレン架橋ビスホスフィン PS-DPPBz が、第一系列遷移金属触媒反応の優れた配位子となることを見出した。PS-DPPBz はモノキレート単核錯体を選択的に形成し、当該反応でしばしば問題となる過剰配位や多核化による触媒失活の抑制に有効である。第一級アルキルアミンによる塩化アリールのアミノ化をはじめとする各種 Ni 触媒反応や、Cu または Co 触媒によるアルケンのヒドロホウ素化反応で PS-DPPBz は顕著な配位子効果を示し、従来触媒よりも高い活性と広い基質適用性を達成した。また、Ir ヒドリド錯体を鍵中間体とする水素移動型アルケン還元反応および含窒素複素環化合物の脱水素化反応にも PS-DPPBz は有効である。



2) シリカ担持³⁾: トリフェニルホスフィンの各芳香環パラ位三点で、ジシロキサン結合を介してシリカゲルに固定したシリカ三点担持ホスフィン Silica-TPP を開発した。リン原子孤立電子対の向きをシリカゲル表面から垂直方向に規定することで、活性サイトは担体による立体障害を受けることなく孤立化する設計である。Silica-TPP は、PS-TPP と同様に金属へのモノ配位特性を有し、Pd 触媒クロスカップリングや Ir 触媒 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ほう素化反応の有効な配位子として機能した。



- 1) (a) Iwai, T.; Harada, T.; Hara, K.; Sawamura, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12322. (b) Matsumoto, H.; Hoshino, Y.; Iwai, T.; Sawamura, M.; Miura, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 15179.
- 2) (a) Iwai, T.; Harada, T.; Shimada, H.; Asano, K.; Sawamura, M. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1681. (b) Yamazaki, Y.; Arima, N.; Iwai, T.; Sawamura, M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 2250. (c) Nishizawa, A.; Takahira, T.; Yasui, K.; Fujimoto, H.; Iwai, T.; Sawamura, M.; Chatani, N.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7261. (d) Zhang, D.; Iwai, T.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5867–5872. (e) Zhang, D.; Iwai, T.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 5240.
- 3) (a) Iwai, T.; Tanaka, R.; Harada, T.; Sawamura, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1057. (b) Iwai, T.; Murakami, R.; Harada, T.; Kawamorita, S.; Sawamura, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1563.