

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136909 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 212/02 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01) C08F 8/42 (2006.01)
C07C 1/32 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)
C07C 15/14 (2006.01) C08F 230/02 (2006.01)
C07C 209/10 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055860

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-045650 2013 年 3 月 7 日(07.03.2013) JP

(71) 出願人: 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 Hokkaido (JP).

(72) 発明者: 澤村 正也 (SAWAMURA Masaya); 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 岩井 智

弘 (IWAI Tomohiro); 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 原田 友哉 (HARADA Tomoya); 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).

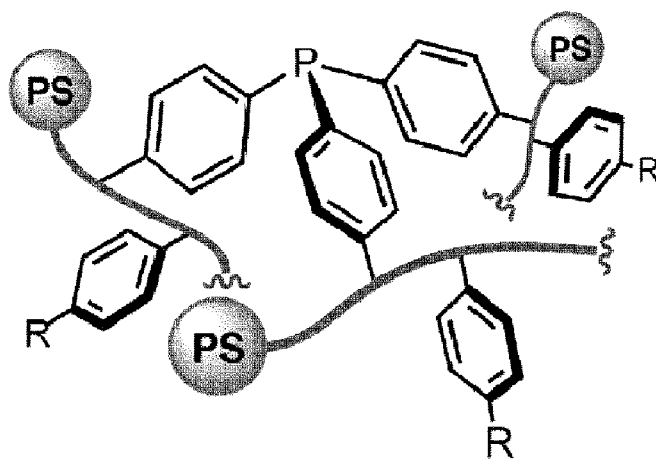
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHINE TRIPLY CROSS-LINKED BY ORGANIC POLYMER, TRANSITION METAL COMPLEX USING SAID PHOSPHINE AS A LIGAND, AND CATALYST

(54) 発明の名称: 有機高分子三点架橋型ホスフィン、それを配位子とする遷移金属錯体および触媒



(1)

(57) Abstract: Provided are: a polymer-supported phosphine compound exhibiting excellent catalytic reaction activity; a complex comprising said compound and a transition metal; and a catalyst including said complex. This polymer compound includes: units of phosphine triply crosslinked by styrene; and styrene units having substituent groups (R) in position 4 (with the caveat that, R represents hydrogen, a C1-6 lower alkyl group, a C1-6 lower alkoxy group, or a polar functional group). In the formula in which the polymer compound includes structure (1), PS represents a polystyrene unit chain comprising the styrene units having the substituent groups (R). This complex includes the copolymer and a transition metal. This catalyst for an organic compound coupling reaction includes the complex.

(57) 要約: 高い触媒反応活性を有する高分子担持ホスフィン化合物、この化合物と遷移金属とからなる錯体、さらにはこの錯体を含む触媒を提供する。スチレン三点架橋型ホスフィン単位及び4位に置換基Rを有するスチレン単位(但し、Rは、水素原子、炭素数1~6の低級アルキル基、炭素数1~6の低級アルコキシ基または極性官能基である)を含む高分子化合物。前記高分子化合物は下記構造(1)を含む式中、PSは置換基Rを有するスチレン単位からなるポリスチレン単位鎖を示す。上記共重合体と遷移金属とを含む錯体。上記錯体を含む有機化合物カップリング反応用触媒。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機高分子三点架橋型ホスフィン、それを配位子とする遷移金属錯体および触媒

技術分野

[0001] 本発明は、有機高分子三点架橋型ホスフィン化合物、この化合物を配位子とする遷移金属錯体およびこの錯体を含む触媒に関する。

(関連出願の相互参照)

本出願は、2013年3月7日出願の日本特願2013-45650号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

背景技術

[0002] 高分子担持ホスフィン-遷移金属触媒は、反応混合物からろ過法により触媒を容易に分離かつ再利用可能なことから、物質生産における環境負荷の低減に有効な手法であり、産業的利用が期待されている。従来、高分子担持ホスフィンの作成法、すなわち重合反応点を一つ持つ配位子ユニットとモノマーおよび架橋剤を用いた共重合法により調製された担持触媒では、活性中心と担体との立体障害や配位環境の制御が困難であるため、対応する均一系触媒と比較して触媒活性は一般に同程度または低下することが知られている（非特許文献1）。

[0003] 複数の重合反応点を有するホスフィン誘導体を架橋剤として製造された架橋高分子としては、例えば、以下の二例が知られている。第一の例は、ビス（4-ビニルフェニル）フェニルホスフィンを架橋剤としたポリスチレン担持ホスフィンである（非特許文献2）。

[0004] 第二の例は、二価ロジウム二核錯体に二つのトリス（4-ビニルフェニル）ホスフィンが配位した錯体を三点架橋剤として得たポリスチレン担持ホスフィン-ロジウム錯体である（非特許文献3）。

[0005] [非特許文献1] Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3062.

[非特許文献2] Sherrington, J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed. 1982, 20, 431.

[非特許文献3] Ubeda, Organometallics 2008, 27, 850.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 非特許文献2に記載の高分子担持ホスフィンは高分子二点架橋型トリアリールホスフィンであるが、この高分子は金属錯体触媒の配位として用いられていない。さらに、本発明者はこの二点架橋型ホスフィンを配位子とした金属錯体を形成し、カップリング反応に実験的に試したが、本発明の金属錯体触媒のような高い触媒性能を示すものではなかった。
- [0007] 非特許文献3には高分子三点架橋型トリアリールホスフィンを用いた金属錯体が報告されている。しかし、非特許文献3に記載の方法では、出発原料として予め調製したロジウム二核錯体に限定されており、かつ対応する均一系ロジウム錯体よりも触媒活性が低下する。またこの架橋剤を重合反応に用いた後に、二価ロジウム二核錯体を他の金属種に交換することも記載されていない。
- [0008] 本発明は、高い触媒反応活性を有する高分子担持ホスフィン化合物、この化合物と遷移金属とからなる錯体、さらにはこの錯体を含む触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、複数の重合反応点を導入した配位子ユニットを架橋剤として用い、種々のモノマーとの共重合法により新規の高分子三点架橋型ホスフィン化合物を製造し、これら高分子架橋ホスフィン化合物を配位子として、様々な種類の遷移金属種とホスフィンー金属1:1型錯体を自在に製造することができることを見出して、本発明を完成させた。
- [0010] 尚、非特許文献3に記載のロジウム二核錯体においては、二つのホスフィン部位が近接して配置しており、ホスフィンを空間的に孤立化させることができる本発明の共重合体と明らかに相違するものである。さらに、非特許文

献3に記載のロジウム二核錯体においては、金属配位点に反応空間を提供することはできないという点でも、本発明の化合物と明らかに相違するものである。また、非特許文献3に記載の金属錯体は予め調製したロジウム二核錯体を重合することで調製され、ロジウムを含有しないホスフィン部位を有する重合体は、調製方法も重合体自体も非特許文献3には記載されていない。

[0011] 本発明は以下のとおりである。

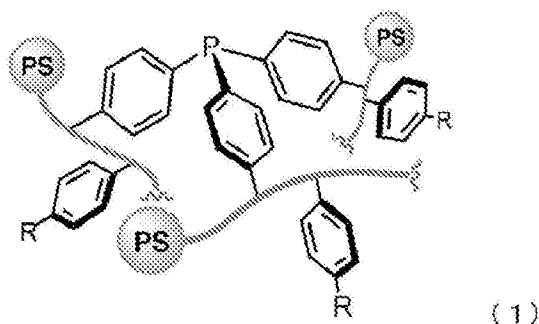
[1]

スチレン三点架橋型ホスフィン単位及び4位に置換基Rを有するスチレン単位（但し、Rは、水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基または極性官能基であり、Rが異なる2種以上のスチレン単位を有することができる）を含む高分子化合物。

[2]

前記高分子化合物は下記構造（1）を含む[1]に記載の高分子化合物。

[化1]



（式中、PSは置換基Rを有するスチレン単位からなるポリスチレン単位鎖を示す。）

[3]

トリス（4-ビニルフェニル）ホスフィン単位および置換基Rを有するスチレン単位の共重合体であり、前記置換基Rを有するスチレン単位は、置換基Rが互いに同一であるスチレン単位であるか、または置換基Rが互いに異なる2種以上のスチレン単位であり、前記置換基Rが互いに異なる2種以上のスチレン単位は、ランダムな配列で高分子化合物に含まれる[1]に記載の

高分子化合物。

[4]

トリス（４－ビニルフェニル）ホスフィン単位および置換基 R を有するスチレン単位の当量比は 1 : 20 ~ 1000 の範囲である [3] に記載の高分子化合物。

[5]

前記共重合体は、ジビニルベンゼン単位による架橋をさらに含む [3] または 4 に記載の高分子化合物。

[6]

トリス（４－ビニルフェニル）ホスフィン単位、置換基 R を有するスチレン単位およびジビニルベンゼン単位当量比は 1 : 20 ~ 1000 : 0.1 ~ 20 の範囲である [5] に記載の高分子化合物。

[7]

トルエンまたはシクロペンチルメチルエーテル中での膨潤容積が 2.0 ~ 7.0 mL / g の範囲である [1] ~ [6] のいずれかに記載の高分子化合物。

[8]

前記極性官能基が、ヒドロキシル基、ポリエーテル基、アセトキシ基、エステル基またはアミド基である [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の高分子化合物。

[9]

前記高分子化合物は金属を含有しない [1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の高分子化合物。

[10]

[1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の高分子化合物と遷移金属とを含む錯体。

[11]

配位子としてハロゲン、カルボニル、ヒドロキシ、ニトロ、アミノ、スルホ

ニル、またはシアノをさらに含む〔10〕に記載の錯体。

〔12〕

カルボニルは、エステル、アルデヒド、ケトンまたはアミドである〔11〕に記載の錯体。

〔13〕

前記遷移金属が、パラジウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、ニッケル、または銅である〔10〕～〔12〕のいずれかに記載の錯体。

〔14〕

〔10〕～〔13〕のいずれかに記載の錯体を含む有機化合物カップリング反应用触媒。

〔15〕

有機化合物カップリング反応がC－Cカップリング反応、C－Nカップリング反応又はsp³C－H結合のホウ素化反応である〔14〕に記載の触媒。

発明の効果

[0012] 本発明の高分子化合物においては、三本の高分子鎖（ポリスチレン単位鎖）を束ねる編み目の結び目に金属配位点となるホスフィン配置させる。高分子鎖の中で、このような結び目同士が接近することは困難であり、各々のホスフィンが空間的に孤立化すると考えられる。そのため本発明の高分子化合物と遷移金属との錯体においては、遷移金属とホスフィンが選択的に1：1錯体を形成するものと考えられる。

[0013] 加えて、このような編み目の結び目（三点架橋点）には、高分子鎖の直鎖部位も接近しにくく、結果的に結び目のまわりに空間が形成される。つまり、結び目に位置する触媒活性中心は、高分子鎖の立体障害を受けることなく、そのまわりには十分な反応場が保持される。

[0014] これら二つの効果が相まって、本発明による三点架橋型ホスフィン含有高分子化合物を配位子として用いた遷移金属錯体は高活性な触媒反応場を提供する事が可能となったと考えられる。但し、本発明者は上記理論に拘泥する意図はなく、結果として、本発明の遷移金属錯体は、高活性を示すことに変

わりはない。

[0015] 事実、実施例に示すように、トリス（４－ビニルフェニル）ホスフィンを架橋剤として製造した架橋ポリスチレンである本発明の共重合体を用いることによって、パラジウム触媒による塩化アリール類のクロスカップリング反応が効率よく進行する。

[0016] また、本発明はイリジウム触媒による２-アルキルピリジンの第二級 $sp^3 C-H$ 結合ホウ素化反応ならびにロジウム触媒による窒素隣接位 $sp^3 C-H$ 結合結合のホウ素化反応など、反応性の乏しい脂肪族炭素-水素結合切断を経る触媒反応にも有効である。

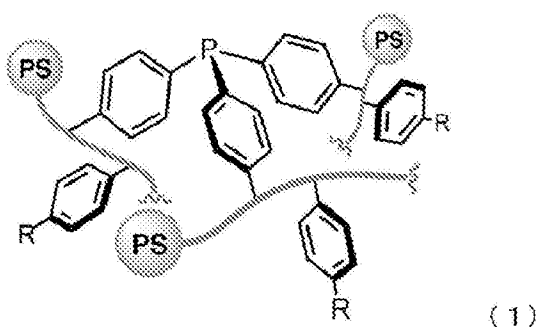
[0017] 本発明によれば、三点架橋型ホスフィン含有高分子化合物を調製後、種々の金属錯体を添加することで、高度に制御された不均一系遷移金属錯体触媒を自在に創出することができる。さらにこの触媒を種々のカップリング反応に適用できる。

発明を実施するための形態

[0018] <三点架橋型ホスフィン含有高分子化合物>

本発明は、三点架橋型ホスフィン含有高分子化合物に関する。この高分子化合物は、スチレン三点架橋型ホスフィン単位及び４位に置換基 R を有するスチレン単位を含む高分子化合物である。置換基 R を有するスチレン単位が有する R は、水素原子、炭素数１～６の低級アルキル基、炭素数１～６の低級アルコキシ基または極性官能基である。本発明の高分子化合物は、具体的には、下記構造（１）を含む高分子化合物である。

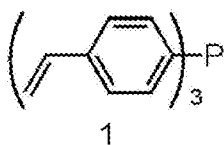
[0019] [化2]



[0020] 式(1)中、PSは置換基Rを有するスチレン単位からなるポリスチレン単位鎖を示す。置換基Rは前記のとおりである。

[0021] 本発明の高分子化合物は、より具体的には、スチレン三点架橋型ホスフィン単位に相当するトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位および置換基Rを有するスチレン単位の共重合体であることができる。この共重合体は、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位および置換基Rを有するスチレン単位からなる共重合成分をランダムに含むランダム共重合体であることができる。トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位は、下記トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン(化合物1)がビニル基を介して重合体に組み込まれた単位である。尚、本明細書においては、置換基Rを有するスチレン単位を単にスチレン単位と表現する場合がある。

[0022] [化3]



[0023] 共重合成分は、共重合用モノマーとして上記トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィンを用いることで、ポリスチレン単位鎖に導入され、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィンは3官能性であることから、各ビニル基が、それぞれ異なるポリスチレン単位鎖に導入されて、3本のポリスチレン単位鎖に1つのトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィンが共重合単位として含有された共重合体を得ることができる。これによって、スチレン三点架橋型ホスフィン単位が形成される。但し、1つのトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィンが共重合単位として、1本または2本のポリスチレン単位鎖に含有された共重合体を得られる可能性もあり、本発明の共重合体は、3本のポリスチレン単位鎖に1つのトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィンが共重合単位として含有された共重合体、およびこの共重合体に、1本または2本のポリスチレン単位鎖に含有された共重合体が共存する共重合体混合物も包含する。上記式(1)では共重合成分中のポリスチレン単位鎖PSは、独立に記載されているが、鎖を省略した

部分においても、各ポリスチレン単位鎖P Sは独立した鎖であることもできるし、式中で示される他のポリスチレン単位鎖P Sと連結している場合もあり得る。

[0024] 本発明の共重合体におけるトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の導入量は、特に制限はないが、例えば、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位1に対して当量比で、スチレン単位を10～1000の範囲とすることができる。但し、本発明の共重合体を、後述する金属錯体の配位子として用いる場合、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位のリンが金属に対して配位する部位になること、および得られる金属錯体は触媒として使用することから、単量当たり比較的高い触媒活性が得られるという観点から、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の量は比較的高い方が好ましい。但し、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の量が過剰になると、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位が接近しすぎて、立体障害により共重合反応が進みにくくなり、また得られた共重合体の架橋比率が高まり、取扱が困難になる可能性がある。このような観点を考慮して、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位1に対して当量比で、スチレン単位を20～200の範囲、好ましくは30～150の範囲、より好ましくは40～100の範囲とすることができる。尚、上記当量比の好ましい範囲は、Rの種類によっても変化する。

[0025] 本発明の共重合体におけるポリスチレン単位鎖P Sは、Rが水素原子の場合には、共重合単位がトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン以外の部分はスチレン単位からなる。Rが水素原子以外の場合には、ポリスチレン単位鎖P Sの各スチレン単位は、Rを置換基として有するものである。あるいは、ポリスチレン単位鎖P Sの各スチレン単位は、Rとして水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基及び極性官能基のいずれか少なくとも2種類を有するものであることもできる。その場合の異なるRの配列はランダムであることができる。さらに、ポリスチレン単位鎖P Sへのトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の導入はランダムである。

従って、本発明の共重合体はランダム共重合体である。

[0026] 本発明の共重合体においては、スチレン単位の芳香環上に置換基Rとして水素原子以外の残基を導入することによって、この共重合体を用いた遷移金属との錯体を触媒として用いる場合、触媒活性を向上させる事もできる。Rの例である炭素数1～6の低級アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基であり、炭素数1～6の低級アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基であることができる。極性官能基としては、例えば、ヒドロキシル基、ポリエーテル基、アセトキシ基、エステル基、アミド基などを挙げることができる。ポリエーテル基としては、例えばエチレングリコール単位を有するオリゴマーまたはポリマー鎖を挙げることができる、エチレングリコール単位の数は、例えば、2以上、100以下であることができる。ポリエーテル基は、より具体的には、例えば、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル基などである。エステル基としては、炭素数1～6の低級アルキル基とのエステル基を例示することができ、具体的には、例えば、メチルエステル基、エチルエステル基などである。アミド基のアシル基の置換基としては、炭素数1～6の低級アルキル基を挙げることができる、具体的には、例えば、メチルアミド基、エチルアミド基などである。触媒活性向上効果の高い置換基Rは、例えば、メチル基や*t*-ブチル基である。

[0027] 本発明の共重合体における複数のポリスチレン単位鎖は、ジビニルベンゼン単位による架橋を含むことができる。本発明の共重合体にジビニルベンゼン単位による架橋を導入することで、共重合体の強度を調整することができ、成形性を向上させることもできる。但し、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位もポリスチレン単位鎖を架橋する機能を有するので、ジビニルベンゼン単位による架橋を含まず、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の導入のみで、共重合体強度調整および成形性向上は可能である。トリス(4-

ビニルフェニル)ホスフィン単位の導入量と所望の共重合体強度および成形性を考慮して、ジビニルベンゼン単位の導入量は適宜決定することができる。

[0028] ジビニルベンゼン単位による架橋量は、スチレン単位とトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位との量比を考慮して適宜決定できる。例えば、実施例において示したトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位1当量に対してスチレン単位60当量を共重合させる場合であってジビニルベンゼン単位をさらに共重合させる場合には、ジビニルベンゼン単位の当量比は、例えば、0.1～5の範囲で適宜選択することができ、0.2～4の範囲とすることもできる。上述のようにジビニルベンゼン単位の導入量が多くなれば、共重合体の強度を高め、あるいは成形性を向上させることができる。

[0029] ジビニルベンゼン単位を含む共重合体の場合、より一般的には、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位、スチレン単位およびジビニルベンゼン単位の当量比は、例えば、1:20～1000:0.1～20の範囲とすることができる。好ましくは1:30～200:0.1～10、より好ましくは1:35～200:0.1～10、さらに好ましくは1:40～200:0.1～10の範囲とする。ジビニルベンゼンは、例えば、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼンまたはそれらの混合物であることができる。さらに、ジビニルベンゼンは製法上の理由により、エチルビニルベンゼンを不純物として含むことがあり、ジビニルベンゼンとしてこの不純物を含有するものを用いることも出来、その場合、得られる本発明の共重合体は、ジビニルベンゼン単位に加えてやエチルビニルベンゼン単位を含むものであることもできる。

[0030] 本発明の高分子化合物(共重合体)は、架橋高分子化合物(共重合体)であることから分子量の特定は技術的に困難である。分子量または重合度に代わって有機溶媒中における膨潤容積を表示する。本発明の高分子化合物(共重合体)は、有機溶媒中、例えば、ヘキサン、ジクロロメタン、トルエン、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、

メタノールにおける膨潤容積が、2.0～7.0 mL/gの範囲である。好ましくは3.0～6.0 mL/gの範囲である。特に好ましくはトルエンまたはシクロペンチルメチルエーテルにおける膨潤容積が、2.0～7.0 mL/gの範囲、さらに好ましくは3.0～6.0 mL/gの範囲である。

[0031] 本発明の共重合体は、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン、置換基Rを有するスチレンをランダム共重合すること、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン、置換基Rを有するスチレンまたはおよびジビニルベンゼンをランダム共重合することで合成できる。トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン（実施例における化合物1）は、Organometallics 2008, 27, 850.に報告がある化合物である。但し、この文献には、詳細な合成法およびスペクトルデータの記載されていない。実施例において化合物1として合成例を示す。Rを含むスチレンおよびジビニルベンゼンは市販品として入手できる。置換基Rを有するスチレンの置換基Rは、前記置換基Rを有するスチレン単位において説明したものと同様であり、Rは、水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基または極性官能基である。置換基Rが異なる少なくとも2種類のスチレンを用いることで、2種類の置換基Rを有するスチレン単位を含む共重合体を得ることもできる。

[0032] 共重合体は、上記2種類または3種類のモノマーを所定の比率で、公知の重合開始剤を用いて、例えば、懸濁重合させることで合成できる。懸濁重合は、例えば、50～100℃で1～72時間の範囲で実施できる。但し、この範囲に限定される意図はなく、原料として用いるモノマーの種類や比率、使用する重合開始剤の種類や量、懸濁重合の条件などに応じて適宜決定することができる。

[0033] <錯体>

本発明の錯体は、上記本発明の高分子化合物（共重合体）と遷移金属とを含む。遷移金属としては、例えば第一遷移元素（3d遷移元素）、第二遷移元素（4d遷移元素）及び第三遷移元素（5d遷移元素）を挙げることができる。第一遷移元素としては、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ク

ロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、及び亜鉛(Zn)を例示できる。第二遷移元素としては、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、テクネチウム(Tc)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、及びカドミウム(Cd)を例示できる。第三遷移元素(5d遷移元素)としては、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、金(Au)、鉛(Pb)を例示できる。遷移金属は、触媒活性という観点からは、例えば、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)等であることが好ましい。但し、これらの元素に限定される意図ではない。本発明の錯体は、上記本発明の共重合体を配位子として含有する。上記本発明の共重合体のトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位のリソ(P)が遷移金属に配位する。

[0034] 本発明の錯体は、遷移金属錯体の配位子として汎用される、例えば、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、カルボニル(エステル、アルデヒド、ケトン、アミド)、ヒドロキシ、ニトロ、アミノ、スルホニル、シアノ等の官能基をさらに含むことができる。これら配位子の種類及び数(1個の遷移金属に配位子する数)は、遷移金属の種類に応じて適宜決定される。本発明の錯体は、遷移金属と前記配位子の1種または2種以上とから錯体と上記本発明の高分子化合物(共重合体)と有機溶媒中で混合することにより調製することができる。用いる有機溶媒は、例えば、実施例で用いたトルエン、および前記本発明の高分子化合物(共重合体)の膨潤容積測定用有機溶媒の中から適宜選択することができる。

[0035] 本発明の錯体における、上記本発明の高分子化合物(共重合体)中のトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位と遷移金属との当量比は、1:1である。即ち、1つの金属に対して1つのトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位が錯体を形成する。本発明の錯体は、高分子化合物(共重合体)中のトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の少なくとも一部において金属錯体が形成されているものである。本発明の錯体を後述する触媒に用い、単位質

量当たりの触媒反応活性が高いという観点からは、金属錯体を形成している高分子化合物（共重合）体中のトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位が多いほど好ましい。例えば、共重合体中のトリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン単位の50～100%、好ましくは70～100%、より好ましくは90～100%が金属錯体を形成する。

[0036] <触媒>

本発明は、上記本発明の錯体を含むカップリング反応用触媒に関する。カップリング反応とは、有機化合物の炭素と有機化合物の炭素、又は有機化合物の炭素と有機化合物のヘテロ原子との間に新たな結合を生じさせる反応を意味する。カップリング反応としては、例えば、C-Cカップリング反応、C-Nカップリング反応、sp³C-H結合のホウ素化反応などを挙げることができる。

[0037] 代表的なカップリングとして鈴木-宮浦カップリングを挙げることができ、好ましくは、ハロゲン化アリール又はハロゲン化アルケニルと、アリールボロン誘導体又はアルケニルボロン誘導体との縮合反応によって、ジアリール誘導体、アルケニルアリール誘導体又は1,3-ジエン類を生成する反応である。具体例としては、例えば、ハロゲン化ベンゼンとフェニルボロン酸とを縮合させてビフェニルを生成する反応を挙げられる。

[0038] 上記有機ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子などが挙げられる。ハロゲン化アリールのアリール基としては、炭素環式芳香族基や複素環式芳香族基が挙げられる。炭素環式芳香族基としては、炭素数6～36、好ましくは炭素数6～18、炭素数6～12の単環式、多環式、又は縮合環式の炭素環式芳香族基が挙げられる。このような炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントリル基などが挙げられる。また、複素環式芳香族基としては、1個～4個、好ましくは1～3個又は1～2個の窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子からなる異種原子を含有する3～8員、好ましくは5～8員の環を有する単環式、多環式、又は縮合環式の複素環基が挙げられる。

このような複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、インドール基、ベンゾイミダゾリル基などが挙げられる。これらのアリール基はさらに置換基を有していても良く、このような置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、前記したハロゲン原子、ニトロ基、置換又は非置換の炭素数1～20好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。また、ハロゲン化アルケニルのアルケニル基としては、置換又は非置換のビニル基であり、当該ビニル基の置換基としては、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルケニル基、置換又は非置換の炭素数6～20好ましくは6～10のアリール基、置換又は非置換の炭素数7～20、好ましくは7～12のアルキニル基などが挙げられる。これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0039] 上記ボロン誘導体としては、オルトホウ酸のモノ、ジ若しくはトリエステル又はこれらの誘導体が挙げられるが、必ずしもオルトホウ酸又はこの誘導体に限定されるものではない。アリールボロン誘導体のアリール基としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジン基、フリル基などの芳香環が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限なく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基などが挙げられる。アルケニルボロン誘導体のアルケニル基としては、置換又は非置換ビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0040] カップリング反応の例としては、溝呂木－H e c k 反応を挙げることができる。この反応は、アルケン類と、ハロゲン化アリール又はハロゲン化アル

ケニルとの縮合反応によるアリールアルケン類又は 1, 3 - ジエンを生成する反応である。

[0041] 上記アルケン類としては、少なくとも 1 個の水素原子を有するエチレン誘導体が挙げられる。好ましくはエチレンの少なくとも 1 個の水素原子がケト基、置換又は非置換のアルコキシカルボニル基、及び／又は、置換又は非置換のアリール基が置換したエチレン誘導体が挙げられる。当該アリール基としては前記した炭素環式芳香族基、複素環式芳香族基が挙げられる。これらの置換基としては、反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、前記した置換基などが挙げられる。より好ましいアルケン類としては、置換又は非置換の 3 - ケトアルケン類、置換又は非置換のスチレン誘導体、置換又は非置換の（メタ）アクリル酸エステル類などが挙げられる。当該アクリル酸エステル類のエステル残基としては、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルキル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を及ぼさない限り特に制限はない。好ましいアルケン類の例としては、例えば、アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類、3 - ケトブテンなどの 3 - ケトアルケン類、スチレンなどのスチレン誘導体が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

[0042] 上記有機ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子などが挙げられる。アリールまたはアルケニル基としては、脂肪族または芳香族置換基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基、置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0043] カップリング反応の例としては、S t i l l e カップリングを挙げることできる。具体例としては、アリール又はアルケニルスズ化合物と、ハロゲン化アリール又はハロゲン化アルケニルとの縮合反応によるビアリール類、アリールアルケン類または、1, 3 - ジエンの生成反応を挙げることができる。

- [0044] 上記スズ化合物の有する置換基としては、アリール基が挙げられ、例えば置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジン基、フリル基などの芳香環が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限なく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基などが挙げられる。また、アルケニル基を有するスズ化合物でもよく、そのアルケニル基としては、置換又は非置換ビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。
- [0045] カップリング反応としては、園頭カップリングを挙げることできる。具体的には、アルキン類とハロゲン化アリール又はハロゲン化アルケニルとの縮合反応によるアリールアルキン類又はアルケニルアルキンを生成する反応を挙げることができる。
- [0046] 上記アルキン類の置換基としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基などが挙げられる。また、アルキン類の置換基としては、置換又は非置換ビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。
- [0047] 上記有機ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などが挙げられる。アリール基またはアルケニル基としては、脂肪族または芳香族置換基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基、置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。
- [0048] カップリング反応としては、Buchwald-Hartwigカップリ

ングを挙げることにもできる。具体的には、炭素－酸素又は炭素－硫黄、より好ましくは炭素－窒素の結合形成反応を利用した、例えば1つ以上のアルキル基又はアリール基をもつアミン類とハロゲン化アリール又はハロゲン化アルケニルとの縮合反応による置換アミン類の生成反応である。

[0049] 上記アミン類の置換基としては、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、或いは、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基などが挙げられる。

[0050] 上記有機ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などが挙げられる。アリール基またはアルケニル基としては、脂肪族または芳香族置換基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基、置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0051] カップリング反応としては、 sp^3C-H 結合のホウ素化反応なども挙げることにもできる。具体的には、炭素－ホウ素の結合形成反応を利用した、例えば2-アルキルピリジン類とアルコキシボロン誘導体との縮合反応による2-(2-ホウ素置換アルキル)ピリジン類の生成反応である。

[0052] 上記ピリジン類の置換基としては、置換又は非置換の炭素数2～20、好ましくは2～10のアルキル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基などが挙げられる。

- [0053] 上記アルコキシボロン誘導体としては、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシボロンまたはアルコキシジボロンとその誘導体が挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。
- [0054] カップリング反応としては、窒素隣接位 $sp^3 C-H$ 結合ホウ素化反応なども挙げることができる。具体的には、炭素 - ホウ素の結合形成反応を利用した、例えば N-アルキルアミド類とアルコキシボロン誘導体との縮合反応による N-ホウ素置換アルキルアミド類の生成反応である。
- [0055] 上記 N-アルキルアミド基および N-アルキルウレア基のアシル基の置換基としては、例えば、置換の炭素数 1 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 の環状及び非環状アルキル基を挙げることができる。加えて、置換の炭素数 1 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 の 2-アミノピリジン類も挙げられる。これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 のアルキル基、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 のアルコキシ基などが挙げられる。
- [0056] 上記アルコキシボロン誘導体としては、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシボロンまたはアルコキシジボロンとその誘導体が挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。
- [0057] 本発明の触媒を用いるカップリング反応は、原料の種類等に応じて反応条件（溶媒、温度、時間など）は適宜決定できる。反応温度としては、例えば、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で適宜選択できる。

実施例

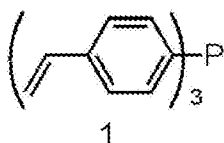
- [0058] 以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。但し、本発明は実施例により限定されるものではない。
- [0059] すべての合成操作はガラス反応容器を使って行なった。反応容器は加熱-真

空-冷却して乾燥させたものを使用し、反応はアルゴンあるいは窒素雰囲気下で行なった。反応液の攪拌にはテフロン（登録商標）コートされた磁気攪拌子を用いて行った。試薬は東京化成、関東化学、和光純薬、シグマアルドリッチ社から購入したものを使用した。市販のスチレンおよび置換スチレンモノマーはアルミナカラムを通して精製したものを使用した。ビス（ピナコラト）ジボロンはAllyChem社から購入し、室温下にてヘキサンに不溶な成分をろ別し、ペンタンを用いて再結晶したものを使用した。使用溶媒は関東化学社の脱水級を購入しこれをさらに凝固-融解法により脱気し、モレキュラーシーブ4Aで脱水して使用した。

[0060] NMRスペクトル（液体）はVarian Gemini 2000 (^1H ; 300MHz、 ^{13}C ; 75.4MHz、 ^{31}P ; 121.4MHz) NMR装置を使用した。内部標準としてテトラメチルシラン(^1H)、重クロロホルム(^{13}C)を使用し、外部標準として85%リン酸(^{31}P)を使用した。CP/MAS NMRスペクトル（固体）はBruker MSL-300 (^{13}C ; 75.4 MHz、 ^{31}P ; 121.4 MHz) NMR装置を使用した。

[0061] トリス(4-ビニルフェニル)ホスフィン（化合物1）合成

[化4]



[0062] 化合物1は、Organometallics 2008, 27, 850. に報告がある。しかし、詳細な合成法およびスペクトルデータの記載はなされていない。

[0063] 100 mLの二口ナス型フラスコに攪拌子と削状マグネシウム（1.3 g、54 mmol）を入れ、アルゴン雰囲気下後、テトラヒドロフラン（24 mL）とp-クロロスチレン（5.0 g、36 mmol）を順次加え、加熱還流下1時間攪拌し、対応する有機マグネシウム試薬を調製した。さらに、三塩化リン（1.3 g、10 mmol）を加え、室温下6時間攪拌した。反応液に水を加え、有機層をクロロホルムで抽出後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下で有機溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：ジクロロメタン =

4 : 1) により化合物 1 を単離した。収量 2.0 g、収率 60%

[0064] 化合物 1 のNMRデータ :

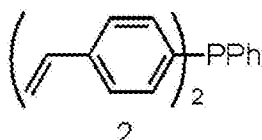
^1H NMR (CDCl_3): δ 5.28 (d, $J = 10.7$ Hz, 3H), 5.78 (d, $J = 17.7$ Hz, 3H), 6.71 (dd, $J = 17.7, 10.7$ Hz 3H), 7.22–7.42 (m, 12H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 114.77 (3C), 126.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 6C), 133.96 (d, $J = 19.4$ Hz, 6C), 136.42 (3C), 136.69 (d, $J = 10.8$ Hz, 3C), 138.06 (3C).

^{31}P NMR (CDCl_3): δ -6.3.

[0065] フェニルビス(4-ビニルフェニル)ホスフィン (化合物 2) の合成

[化5]



[0066] 化合物 2 は既知化合物 (J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed. 1982, 20, 431.) である。

[0067] 100 mL の二口ナス型フラスコに攪拌子と削状マグネシウム (0.16 g、6.6 mmol) を入れ、アルゴン雰囲気下後、テトラヒドロフラン (3 mL) と p-クロロスチレン (0.84 g、6.0 mmol) を順次加え、加熱還流下 1 時間攪拌し、対応する有機マグネシウム試薬を調製した。さらに、フェニルジクロロホスフィン (0.36 g、2.0 mmol) の THF (20 mL) 溶液を加え、室温下 18 時間攪拌した。反応液に水を加え、有機層をジエチルエーテルで抽出後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下で有機溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 4 : 1) により化合物 2 を単離した。収量 0.44 g、収率 70%

[0068] 化合物 2 のNMRデータ :

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.28 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H), 5.78 (d, $J = 17.7$ Hz, 2H), 6.71 (dd, $J = 17.7, 11.2$ Hz, 2H), 7.22–7.42 (m, 13H).

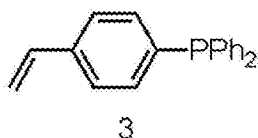
^{13}C NMR (CDCl_3): δ 114.69 (2C), 126.31 (d, $J = 6.9$ Hz, 4C), 128.55 (d,

$J = 6.9 \text{ Hz}$, 2C), 128.78, 133.70 (d, $J = 19.4 \text{ Hz}$, 2C) 133.93 (d, $J = 19.4 \text{ Hz}$, 4C), 136.36 (2C), 136.71 (d, $J = 10.8 \text{ Hz}$, 2C), 137.12 (d, $J = 10.8 \text{ Hz}$), 137.94 (2C).

^{31}P NMR (CDCl_3): δ -5.8.

[0069] ジフェニル(4-ビニルフェニル)ホスフィン (化合物 3) の合成

[化6]



[0070] 化合物 3 は、既知化合物であり、WAKO、Aldrichより市販もされている。

[0071] 100 mLの二口ナス型フラスコに攪拌子と削状マグネシウム (0.16 g、6.6 mmol) を入れ、アルゴン雰囲気下後、テトラヒドロフラン (3 mL) とp-クロロスチレン (0.84 g、6.0 mmol) を順次加え、加熱還流下1時間攪拌し、対応する有機マグネシウム試薬を調製した。さらに、ジクロロフェニルホスフィン (0.89 g、4.0 mmol) のTHF (20 mL) 溶液を加え、室温下18時間攪拌した。反応液に水を加え、有機層をジエチルエーテルで抽出後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下で有機溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 4 : 1) により化合物 3 を単離した。収量 1.1 g、収率 97%

[0072] 化合物 3 のNMRデータ :

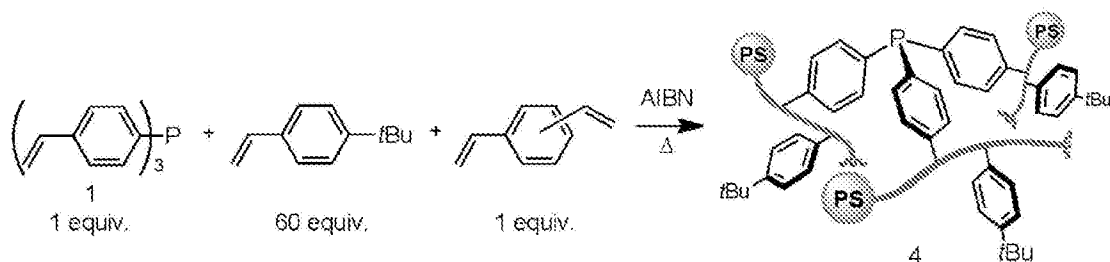
^1H NMR (CDCl_3): δ 5.28 (d, $J = 10.5 \text{ Hz}$, 1H), 5.78 (d, $J = 17.7 \text{ Hz}$, 1H), 6.71 (dd, $J = 17.7$, 10.5 Hz, 1H), 7.21-7.42 (m, 14H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 114.71, 126.34 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2C), 128.58 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 4C), 128.81 (2C), 133.78 (d, $J = 19.5 \text{ Hz}$, 4C), 134.01 (d, $J = 19.5 \text{ Hz}$, 2C), 136.44, 136.64 (d, $J = 10.5 \text{ Hz}$), 137.19 (d, $J = 10.5 \text{ Hz}$, 2C), 137.99.

^{31}P NMR (CDCl_3): δ -5.4.

[0073] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4 の合成

[化7]



[0074] 500 mLの3口ナス型フラスコに撹拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物 1 (0.17 g、0.50 mmol)、p-(t-ブチル)スチレン (4.8 g、30 mmol)、ジビニルベンゼン (0.13 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>0.50 mmol)、水 (120 mL) およびクロロベンゼン (6.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (3.0 g)、アカシアゴム (4.8 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.30 mmol) を加え、80℃下24時間加熱撹拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取し、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4 を白色のビーズ状固体として得た (4.6 g 90 wt%)。

[0075] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。そこでポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の ^{13}C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物 1 のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の三点架橋型ホスフィン 4 が生成したと判断した。

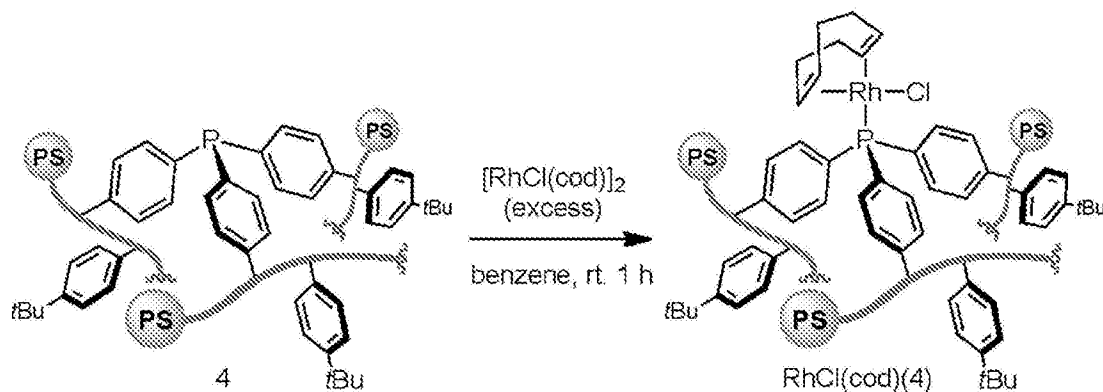
[0076] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4 のNMRデータ：

^{31}P CP/MAS: δ -6.2.

^{13}C CP/MAS: δ 34 (-CH(CH₃)₃), 36 (-CH(CH₃)₃), 39-59 (-CHArCH₂-), 127 (Ar), 145 (Ar), 149 (Ar)

[0077] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4 -ロジウム錯体[RhCl(cod)(4)]によるリン含有量測定

[化8]



[0078] 10 mLのシュレンクフラスコに撹拌子、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4 (200 mg)、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (9.7 mg, 0.020 mmol) およびベンゼン (2.0 mL) を加え、室温下1時間撹拌した。黄色ビーズをろ取し、ベンゼンで洗浄した後、60℃で真空乾燥して $\text{RhCl}(\text{cod})(4)$ を得た (204 mg)。減圧下でろ液の有機溶媒を留去した後、未反応の $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (5.3 mg) を回収した。4 のリン原子がロジウムと1:1で反応していると仮定し、リン原子の含有量を0.09 mmol/gと決定した。

[0079] $\text{RhCl}(\text{cod})(4)$ のNMRデータ：

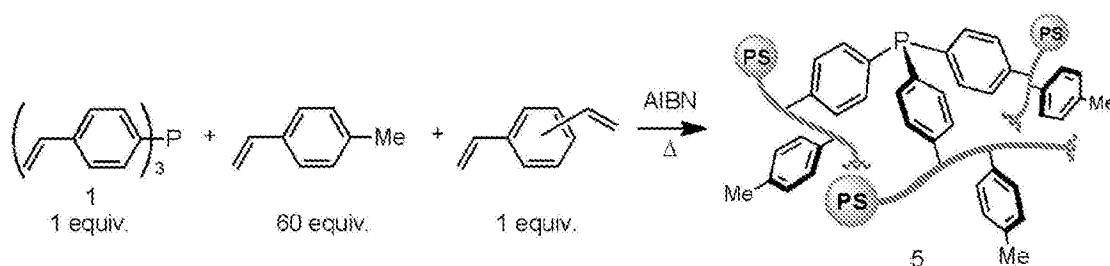
^{31}P CP/MAS: δ 28.1

^{13}C CP/MAS: δ 33 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 36 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 37-58 ($-\text{CHArCH}_2-$), 127 (Ar), 145 (Ar), 149 (Ar).

^{13}C CP/MAS測定においてシクロオクタジエンに相当するシグナルは観測されなかったが、 ^{31}P CP/MAS測定のシグナル (28.1 ppm) が、類似の構造を有する既知化合物 $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$ の ^{31}P NMR (CDCl_3)シグナル (31.3 ppm, Tiburcio, Polyhedron 2006, 25, 1549.) とほぼ一致することから、表題の化合物 $\text{RhCl}(\text{cod})(4)$ が生成したと判断した。

[0080] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5 の合成

[化9]



[0081] 500 mLの三口ナス型フラスコに撹拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物 1 (0.17 g、0.50 mmol)、p-メチルスチレン (3.6 g、30 mmol)、ジビニルベンゼン (0.13 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>0.50 mmol)、水 (120 mL) およびクロロベンゼン (6.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (3.0 g)、アカシアゴム (4.8 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.3 mmol) を加え、80℃下24時間加熱撹拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取り、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5 を白色のビーズ状固体として得た (2.4 g、62wt%)。

[0082] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。ポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の ^{13}C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物 1 のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の三点架橋型ホスフィン 5 が生成したと判断した。 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ との錯化実験から、5 のリン原子の含有量を0.11 mmol/g と決定した。

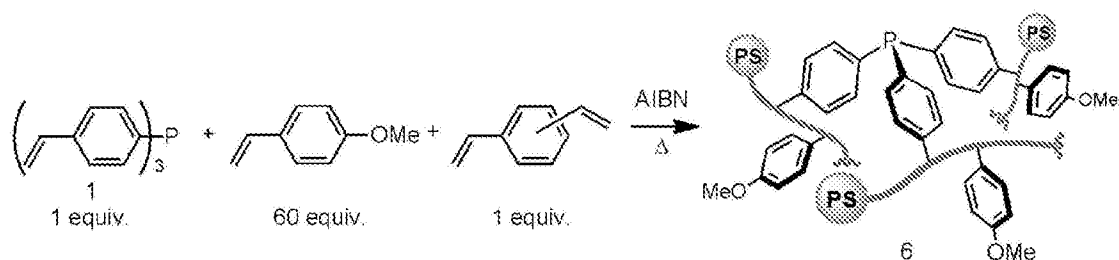
[0083] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5 のNMRデータ：

^{31}P CP/MAS: δ -6.5.

^{13}C CP/MAS: δ 23 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -), 34-57 ($-\text{CHArCH}_2-$), 130 (Ar), 145 (Ar).

[0084] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6 の合成

[化10]



[0085] 500 mLの3口ナス型フラスコに攪拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物 1 (0.17 g、0.50 mmol)、p-メトキシスチレン (4.0 g、30 mmol)、ジビニルベンゼン (0.13 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>0.50 mmol)、水 (120 mL) およびクロロベンゼン (6.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (3.0 g)、アカシアゴム (4.8 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.3 mmol) を加え、80℃下24時間加熱攪拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取し、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6 を白色のビーズ状固体として得た (3.0 g、70wt%)。

[0086] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。ポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の¹³C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物 1 のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の三点架橋型ホスフィン 6 が生成したと判断した。[RhCl(cod)]₂との錯化実験から、6 のリン原子の含有量を0.08 mmol/g と決定した。

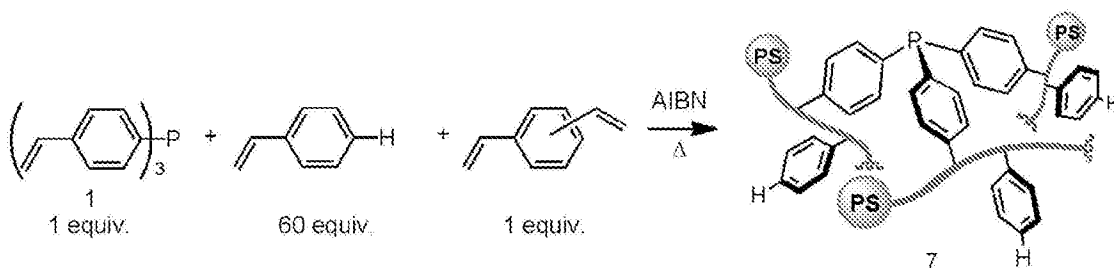
[0087] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6 のNMRデータ：

³¹P CP/MAS: δ -6.5.

¹³C CP/MAS: δ 34-54 (-CHArCH₂-), 56 (CH₃OC₆H₄-), 115 (Ar), 129 (Ar), 160 (Ar).

[0088] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7 の合成

[化11]



[0089] 500 mLの三口ナス型フラスコに撹拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物 1 (0.17 g、0.50 mmol)、スチレン (3.1 g、30 mmol)、ジビニルベンゼン (0.13 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>0.50 mmol)、水 (120 mL) およびクロロベンゼン (6.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (3.0 g)、アカシアゴム (4.8 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.3 mmol) を加え、80℃下24時間加熱撹拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取し、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7 を白色のビーズ状固体として得た (2.7 g、81wt%)。

[0090] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。ポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の ^{13}C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物 1 のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の三点架橋型ホスフィン 7 が生成したと判断した。 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ との錯化実験から、7 のリン原子の含有量を0.12 mmol/g と決定した。

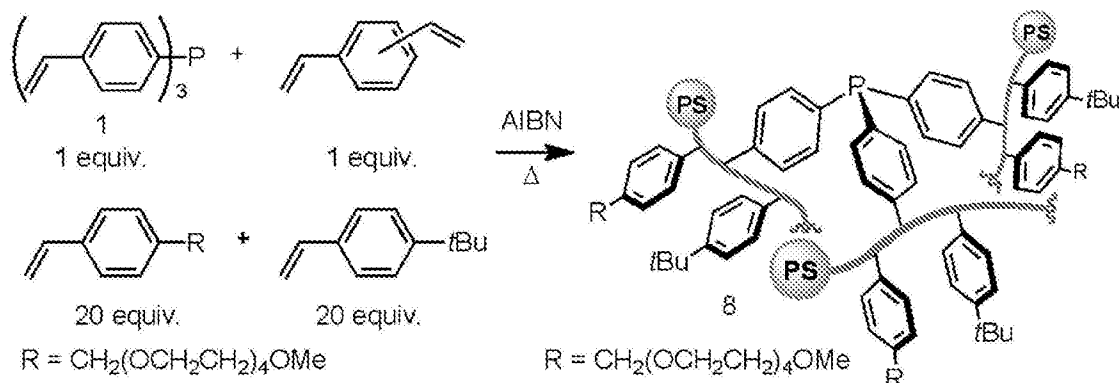
[0091] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7 のNMRデータ：

^{31}P CP/MAS: δ -7.3.

^{13}C CP/MAS: δ 34-58 ($-\text{CHArCH}_2-$), 130 (Ar), 148 (Ar).

[0092] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン8の合成

[化12]



[0093] 500 mLの3口ナス型フラスコに撹拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物 1 (0.085 g、0.25 mmol)、p-(*t*-ブチル)スチレン (0.80 g、5.0 mmol) p-ビニルベンジル {メチルテトラ (エチレングリコール)} (1.6 g、5.0 mmol)、ジビニルベンゼン (0.065 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>0.25 mmol)、水 (60 mL) およびクロロベンゼン (3.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (1.5 g)、アカシアゴム (2.4 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.3 mmol) を加え、80℃下24時間加熱撹拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取り、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 8 を白色のビーズ状固体として得た (2.1 g、81wt%)。

[0094] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。ポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の¹³C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物 1 のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の三点架橋型ホスフィン 8 が生成したと判断した。[RhCl(cod)]₂との錯化実験から、8 のリン原子の含有量を0.10 mmol/g と決定した。

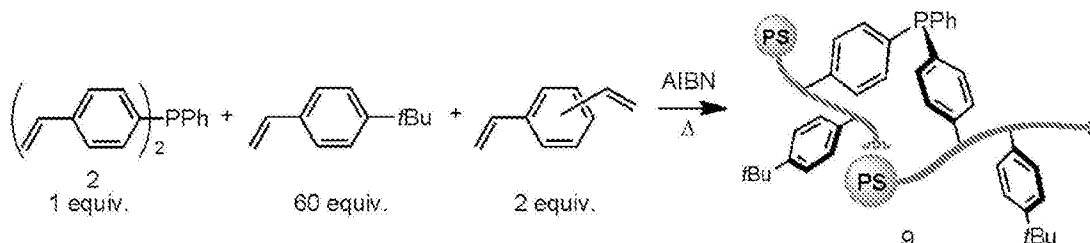
[0095] ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 8 のNMRデータ：

³¹P CP/MAS: δ -6.4.

^{13}C CP/MAS: δ 34 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38-58 ($-\text{CHArCH}_2-$), 61 ($-\text{OCH}_3$), 73 ($-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 129 (Ar), 138 (Ar), 145 (Ar), 150 (Ar).

[0096] ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9 の合成

[化13]



[0097] 500 mLの3口ナス型フラスコに撹拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物2 (0.14 g、0.50 mmol)、p-(*t*-ブチル)スチレン (4.8 g、30 mmol)、ジビニルベンゼン (0.26 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>1.0 mmol)、水 (120 mL) およびクロロベンゼン (6.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (3.0 g)、アカシアゴム (4.8 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.30 mmol) を加え、80℃下24時間加熱撹拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取し、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9 を白色のビーズ状固体として得た (3.0 g、57wt%)。

[0098] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。ポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の ^{13}C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物2のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の二点架橋型ホスフィン 9 が生成したと判断した。 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ との錯化実験から、9のリン原子の含有量を0.12 mmol/g と決定した。

[0099] ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9 のNMRデータ：

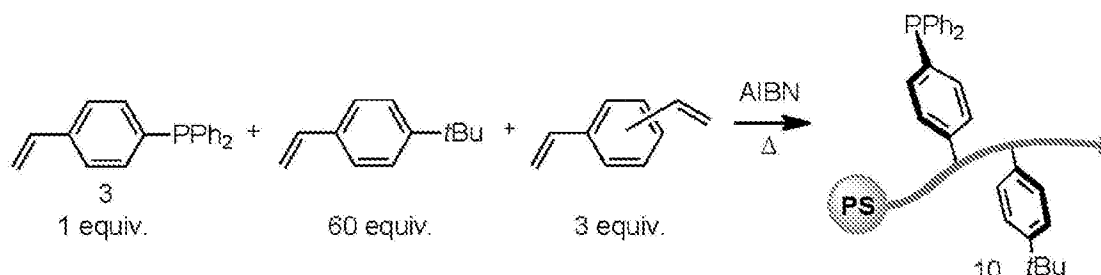
^{31}P CP/MAS: δ -5.7.

^{13}C CP/MAS: δ 33 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 36 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 38-58 ($-\text{CHArCH}_2-$), 127 (A

r), 145 (Ar), 150 (Ar).

[0100] ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 10 の合成

[化14]



[0101] 500 mLの3口ナス型フラスコに撹拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、化合物3 (0.17 g、0.50 mmol)、p-(t-ブチル)スチレン (4.8 g、30 mmol)、ジビニルベンゼン (0.39 g、純度>50% (エチルビニルベンゼンを含む)、>1.50 mmol)、水 (120 mL) およびクロロベンゼン (6.0 mL) の順次加えた。さらに、その混合物へ塩化ナトリウム (3.0 g)、アカシアゴム (4.8 g) およびアゾビスイソブチロニトリル (0.050 g、0.30 mmol) を加え、80℃下24時間加熱撹拌し、懸濁重合を行った。反応物を室温まで冷却後、不溶物をろ取り、水、メタノール、トルエン、THF、メタノールで順次洗浄後、80℃で真空乾燥し、ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 10 を白色のビーズ状固体として得た (3.4 g、64wt%)。

[0102] 本反応にて得られるポリマーは不溶性固体であるため、詳細な分子量や重合度を精密に決定することは困難である。ポリマーの組成比は、各々の反応剤が同等の反応性をもって重合が進行していると仮定し、その仕込み比に等しいと算出した。また、生成物の¹³C CP/MAS NMR測定の結果より、化合物3のビニル基に由来するピーク (115 ppm付近) が観測されなかったことから、表題の一点架橋型ホスフィン 10 が生成したと判断した。[RhCl(cod)]₂との錯化実験から、10のリン原子の含有量を0.09 mmol/g と決定した。

[0103] ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 10 のNMRデータ：

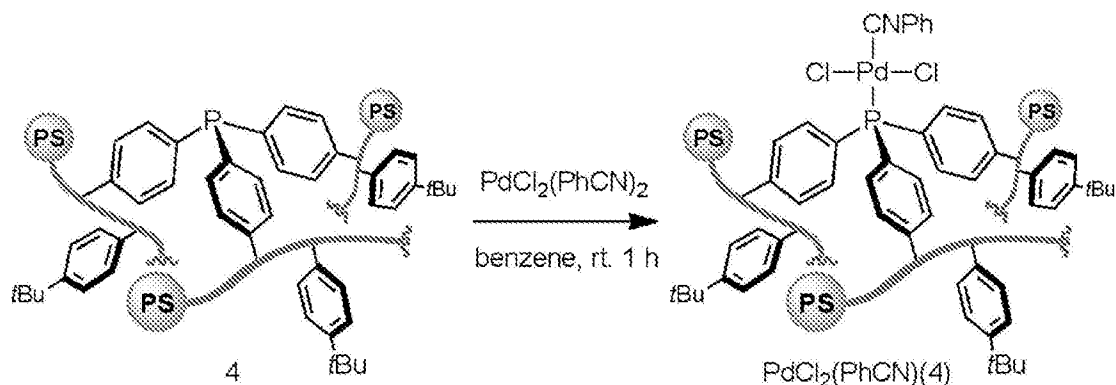
³¹P CP/MAS: δ -5.7.

¹³C CP/MAS: δ 33 (-CH(CH₃)₃), 36 (-CH(CH₃)₃), 37-57 (-CHArCH₂-), 127 (A

r), 145 (Ar), 150 (Ar).

[0104] $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ と4の錯化実験

[化15]



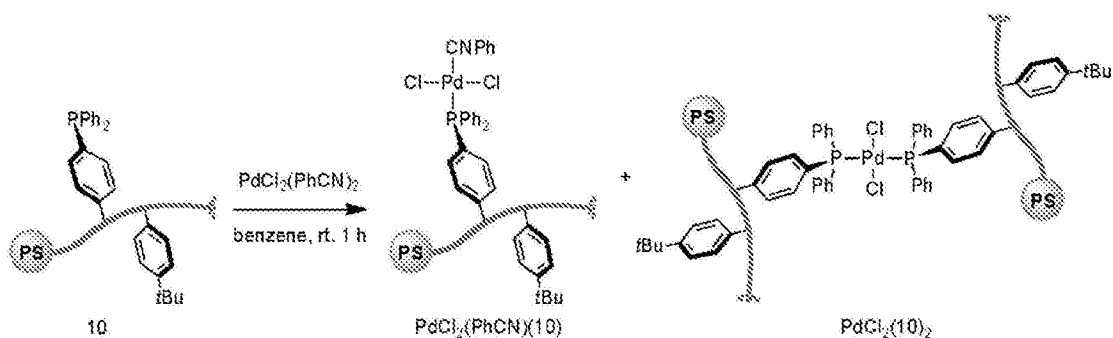
[0105] 10 mLシュレンクフラスコに攪拌子とポリスチレン三点架橋型ホスフィン4 (0.20 g、P: 0.018 mmol) および $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (3.5 mg、0.0090 mmol) を入れ、アルゴン雰囲気下、ベンゼン 2 mLを加え、室温下1時間攪拌した。反応物をろ取し、ベンゼンで洗浄後、60℃で真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン4を配位子として有する遷移金属錯体を得た (0.20 g)。反応後のポリマーの ^{31}P CP/MAS NMR測定から、未反応の4および $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})(4)$ の生成を確認した。

[0106] 反応後のポリマーのNMRデータ：

^{31}P CP/MAS: δ -6.9 (PAr_3), 33.2 (Pd-PAr_3).

[0107] $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ と10の錯化実験

[化16]



[0108] 10 mLシュレンクフラスコに攪拌子とポリスチレン三点架橋型ホスフィン1

O (0.20 g、P: 0.018 mmol) および $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (3.5 mg、0.009 mmol) を入れ、アルゴン雰囲気下、ベンゼン 2 mLを加え、室温下1時間攪拌した。反応物をろ取し、ベンゼンで洗浄後、60°Cで真空乾燥し、ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 1 O を配位子として有する遷移金属錯体を得た (0.20 g)。反応後のポリマーの ^{31}P CP/MAS NMR測定から、未反応の 1 O、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})(10)$ および $\text{PdCl}_2(10)_2$ の生成を確認した。

[0109] 反応後のポリマーのNMRデータ：

^{31}P CP/MAS: δ -5.5 (PAr_3)、23.8 ($\text{Pd}-(\text{PAr}_3)_2$)、31.1 ($\text{Pd}-\text{PAr}_3$)。

[0110] 塩化アリールを基質としたパラジウム触媒による鈴木-宮浦クロスカップリング反応

窒素雰囲気下、10 mLのシュレンクフラスコに攪拌子および配位子 (P: 0.010 mmol) を加えた。 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (1.9 mg、0.0050 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (1 mL) を加え、室温下5分攪拌した。続いて、 K_3PO_4 (318 mg、1.5 mmol)、フェニルボロン酸 (91.4 mg、0.75 mmol) と4-クロロトルエン (63.3 mg、0.50 mmol) を順次加えた。続いて、40°Cで2時間加熱攪拌し、反応させた。目的のカップリング生成物である4-メチルビフェニルの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.50 mmol) を内部標準とする ^1H NMR測定により算出した。配位子効果の結果を表 1 に示す。さらに、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) により精製し、カップリング生成物を単離した。実施例 1：収量71 mg、収率85%

[0111] 4-メチルビフェニルのNMRデータ：

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.40 (s, 3H), 7.22–7.28 (m, 2H), 7.28–7.37 (m, 1H), 7.38–7.47 (m, 2H), 7.48–7.54 (m, 2H), 7.55–7.62 (m, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 20.95, 127.03 (3C), 127.05 (2C), 128.77 (2C), 129.54 (2C), 137.08, 138.44, 141.25.

[0112]

[表1]

表 1 : 鈴木-宮浦クロスカップリング反応における配位子効果

$ \begin{array}{c} \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} + (\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ 0.50 \text{ mmol} \quad \quad 0.75 \text{ mmol} \end{array} \xrightarrow[\begin{array}{c} \text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2 \\ (\text{Pd}: 1.0 \text{ mol}\%) \\ \text{ligand (P: 2.0 mol}\%) \\ \text{K}_3\text{PO}_4 (1.5 \text{ mmol}) \\ \text{THF (1 mL)} \\ 40^\circ\text{C, 2 h} \end{array}]{ } \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 $		
例	配位子	NMR 収率 (%)
1 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4	95 (85)
2 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5	82
3 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6	84
4 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7	71
5 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 8	82
6 (比較例)	ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9	52
7 (比較例)	ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 10	6
8 (参考例)	化合物 1	0
9 (参考例)	PPh_3	0
10 (参考例)	none	0

反応条件：4-クロロトルエン (0.50 mmol)、フェニルボロン酸 (0.75 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.0050 mmol、1.0 mol %)、配位子 (P: 0.010 mmol、2.0 mol %)、 K_3PO_4 (1.5 mmol)、THF (1.0 mL)、40°C、2 時間。括弧内は単離収率

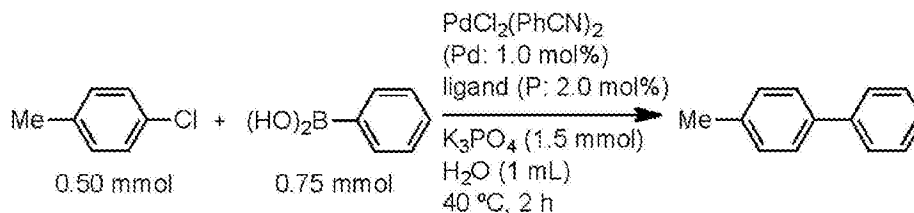
[0113] 塩化アリールを基質としたパラジウム触媒による水中鈴木-宮浦クロスカップリング反応

窒素雰囲気下、10 mLのシュレンクフラスコに撹拌子、配位子 (P: 0.010 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (1.9 mg、0.005 mmol) とテトラヒドロフラン (1 mL) を加え、室温下5分撹拌した。減圧下にて溶媒を留去後、再び窒素雰囲気下にて K_3PO_4 (318 mg、1.5 mmol)、フェニルボロン酸 (91.4 mg、0.75 mmol) と4-クロロトルエン (63.3 mg、0.5 mmol)、 H_2O (1 mL) を順次加えた。続いて、40°Cで2時間加熱撹拌し、反応させた。目的のカップリング生成物である4-メチルビフェニルの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.50 mmol) を内部標準とする ^1H NMR測定により算出した。配位子効果の結果を表2に示す。さらに、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) により精製し、カップリング生成物を単離した。実施例 13 : 収量 60 mg、収率7

1%

[0114] [表2]

表 2 : 水中鈴木-宮浦クロスカップリング反応における配位子効果



例	配位子	NMR 収率 (%)
1 1 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4	0
1 2 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5	1 8
1 3 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6	7 9 (7 1)
1 4 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7	1 8
1 5 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 8	4 9
1 6 (比較例)	ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9	0
1 7 (比較例)	ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 1 0	0
1 8 (参考例)	化合物 1	0
1 9 (参考例)	PPh ₃	0
2 0 (参考例)	none	0

反応条件：4-クロトルエン (0.50 mmol)、フェニルボロン酸 (0.75 mmol)、PdCl₂(PhCN)₂ (0.0050 mmol、1.0 mol %)、配位子 (P: 0.010 mmol、2.0 mol %)、K₃PO₄ (1.5 mmol)、H₂O (1.0 mL)、40℃、2 時間。括弧内は単離収率

[0115] 塩化アリールを基質としたパラジウム触媒によるBuchwald-Hartwigアミノ化反応

窒素雰囲気下、10 mLのシュレンクフラスコに撹拌子および配位子 (P: 0.0050 mmol) を加えた。[PdCl(allyl)]₂ (0.46 mg、0.013 mmol) のトルエン溶液 (0.8 mL) を加え、室温下5分撹拌した。続いて、t-ブタノール (0.2 mL)、KOtBu (46 mg、0.35 mmol)、4-ブチルクロロベンゼン (42 mg、0.25 mmol) とアニリン (28 mg、0.30 mmol) を順次加えた。続いて、100℃で20時間加熱撹拌し、反応させた。目的のカップリング生成物である4-ブチル-N-フェニルアニリンの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.25 mmol) を内部標準とする¹H NMR測定により算出した。配位子効果の結果を表3に示す。さらに、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル

= 90 : 10) により精製し、カップリング生成物を単離した。実施例 2 1 : 収量 45 mg、収率 80%

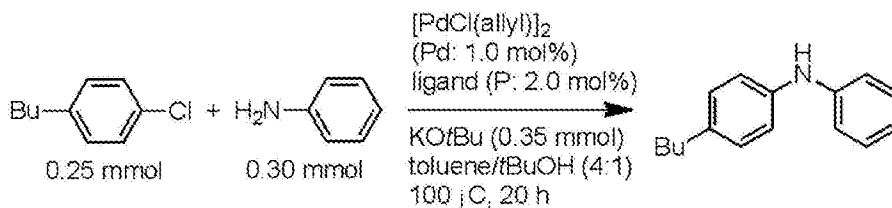
[0116] 4-ブチル-N-フェニルアニリンのNMRデータ :

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.29–1.43 (m, 2H), 1.52–1.64 (m, 2H), 2.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 5.61 (s, 1H), 6.84–6.91 (m, 1H), 7.00–7.05 (m, 4H), 7.07–7.11 (m, 2H), 7.20–7.28 (m, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 18.86, 22.23, 33.73, 34.83, 116.97 (2C), 118.72 (2C), 120.34, 129.23 (2C), 129.36 (2C), 136.12, 140.54, 143.95.

[0117] [表3]

表 3 : Buchwald-Hartwig アミノ化反応における配位子効果



例	配位子	NMR 収率 (%)
2 1 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4	9 9 (8 0)
2 2 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5	9 2
2 3 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6	5 1
2 4 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7	5 1
2 5 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 8	4 0
2 6 (比較例)	ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9	2 2
2 7 (比較例)	ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 1 0	5
2 8 (参考例)	化合物 1	< 1
2 9 (参考例)	PPh_3	< 1
3 0 (参考例)	none	< 1

反応条件 : 塩化アリール (0.25 mmol)、アニリン (0.30 mmol)、 $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ (0.00125 mmol, Pd: 0.0025 mmol、1.0 mol %)、配位子 (P: 0.0050 mmol、2.0 mol %)、KOtBu (0.35 mmol)、toluene/tBuOH (1.0 mL、4:1)、100°C、20 時間。
括弧内は単離収率

[0118] イリジウム触媒によるC(sp³)-Hホウ素化反応

窒素雰囲気下、10 mLのシュレンクフラスコに攪拌子、配位子 (P: 0.0060 mmol) およびビス (ピナコラト) ジボロン (76 mg、0.30 mmol) を加えた。

そこに、 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ (2.0 mg、0.0030 mmol) のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (1.0 mL) および2-ペンチルピリジン (135 mg、0.90 mmol) を加え、60°Cで15時間加熱攪拌し、反応させた。目的のカップリング生成物である2-(2-ピナコラトボリルペンチル)ピリジンの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.30 mmol) を内部標準とする ^1H NMR測定により算出した。配位子効果の結果を表4に示す。さらに、粗生成物を減圧蒸留により精製し、目的ホウ素化体を単離した。実施例31：収量35 mg、収率42%

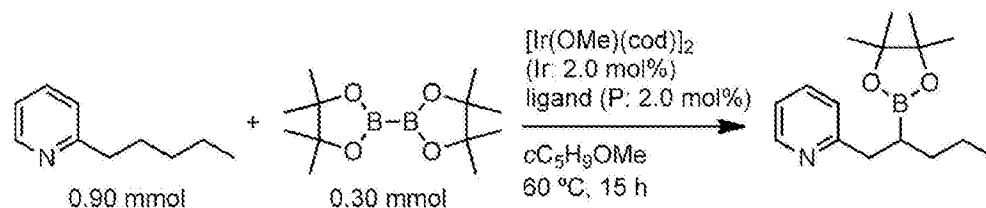
[0119] 2-(2-ピナコラトボリルペンチル)ピリジンのNMRデータ：

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.10–1.18 (m, 2H), 1.23 (s, 6H), 1.24 (s, 6H), 1.29–1.40 (m, 2H), 1.42–1.55 (m, 1H), 2.82 (dd, $J = 16.2, 6.6$ Hz, 1H), 3.07 (dd, $J = 16.2, 6.6$ Hz, 1H), 7.22 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.71 (td, $J = 7.4, 0.9$ Hz, 1H), 8.55 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.25, 22.22, 25.49 (2C), 25.58 (2C), 33.27, 38.08, 80.83, 80.85, 121.64, 123.46, 138.42, 144.80, 162.70. ホウ素に直接結合した炭素のシグナルは観測されなかった。

[0120]

[表4]

表 4 : C(sp³)-H 結合ホウ素化における配位子効果

実験番号	配位子	NMR 収率 (%)
3 1 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 4	8 2 (4 2)
3 2 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 5	8 1
3 3 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 6	6 1
3 4 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 7	2 1
3 5 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型ホスフィン 8	3
3 6 (比較例)	ポリスチレン二点架橋型ホスフィン 9	6 1
3 7 (比較例)	ポリスチレン一点架橋型ホスフィン 1 0	4 5
3 8 (参考例)	化合物 1	1 5
3 9 (参考例)	PPh_3	0
4 0 (参考例)	none	0

反応条件：2-ペンチルピリジン (0.90 mmol)、ビス (ピナコラト) ジボロン (0.30 mmol)、 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ (0.0030 mmol、Ir: 0.0060 mmol、1.0 mol %)、配位子 (P: 0.0060 mmol、2.0 mol %)、シクロペンチルメチルエーテル (1.0 mL)、60°C、15 時間。括弧内は単離収率

[0121] ポリスチレン架橋ホスフィンの膨潤特性評価：

ろ紙を敷いた目盛り付き1.0 mLシリンジにポリスチレン架橋ホスフィン 100 mg (乾燥状態の容積：1.8 mL/g) を入れ、適当な有機溶媒を1.0 mL加えて30分間静置した。過剰の溶媒を除き、膨潤したポリマーの容積を測定した結果を表5および表6に示す。

[0122]

[表5]

表5：ポリスチレン架橋ホスフィンの膨潤容積

実験番号	ポリスチレン架橋 ホスフィン	トルエンへ の膨潤容積 (mL/g)	シクロペンチル メチルエーテルへの 膨潤容積 (mL/g)
4 1 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型 ホスフィン4	5. 8	5. 9
4 2 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型 ホスフィン5	5. 8	5. 6
4 3 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型 ホスフィン6	5. 0	3. 7
4 4 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型 ホスフィン7	5. 0	4. 6
4 5 (実施例)	ポリスチレン三点架橋型 ホスフィン8	5. 6	3. 1
4 6 (実施例)	ポリスチレン二点架橋型 ホスフィン9	5. 2	6. 4
4 7 (実施例)	ポリスチレン一点架橋型 ホスフィン10	5. 6	5. 4

[0123] [表6]

表6：ポリスチレン三点架橋型ホスフィン4の膨潤容積

実験番号	溶媒	膨潤容積 (mL/g)
4 8 (実施例)	テトラヒドロフラン	5. 0
4 9 (実施例)	t-ブチルメチルエーテル	4. 6
5 0 (実施例)	酢酸エチル	4. 0
5 1 (実施例)	ジエチルエーテル	3. 8
5 2 (実施例)	アセトン	2. 6
5 3 (実施例)	ヘキサン	2. 4
5 4 (実施例)	ジメチルホルムアミド	2. 1
5 5 (実施例)	メタノール	2. 0

産業上の利用可能性

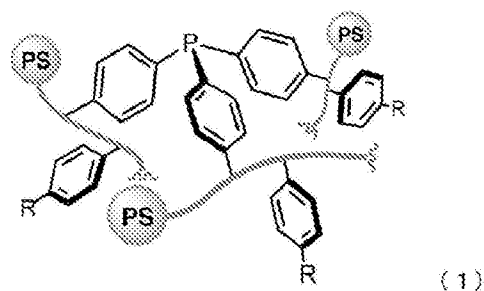
[0124] 本発明は、遷移金属錯体が関係する技術分野において有用である。

請求の範囲

【請求項1】 スチレン三点架橋型ホスフィン単位及び4位に置換基Rを有するスチレン単位（但し、Rは、水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基または極性官能基であり、Rが異なる2種以上のスチレン単位を有することができる）を含む高分子化合物。

【請求項2】 前記高分子化合物は下記構造（1）を含む請求項1に記載の高分子化合物。

【化1】



（式中、P Sは置換基Rを有するスチレン単位からなるポリスチレン単位鎖を示す。）

【請求項3】 トリス（4－ビニルフェニル）ホスフィン単位および置換基Rを有するスチレン単位の共重合体であり、前記置換基Rを有するスチレン単位は、置換基Rが互いに同一であるスチレン単位であるか、または置換基Rが互いに異なる2種以上のスチレン単位であり、前記置換基Rが互いに異なる2種以上のスチレン単位は、ランダムな配列で高分子化合物に含まれる請求項1に記載の高分子化合物。

【請求項4】 トリス（4－ビニルフェニル）ホスフィン単位および置換基Rを有するスチレン単位の当量比は1：20～1000の範囲である請求項3に記載の高分子化合物。

【請求項5】 前記共重合体は、ジビニルベンゼン単位による架橋をさらに含む請求項3または4に記載の高分子化合物。

【請求項6】 トリス（4－ビニルフェニル）ホスフィン単位、置換基Rを有するス

チレン単位およびジビニルベンゼン単位当量比は1 : 20 ~ 1000 : 0.1 ~ 20の範囲である請求項5に記載の高分子化合物。

- [請求項7] トルエンまたはシクロペンチルメチルエーテル中での膨潤容積が2.0 ~ 7.0 mL / gの範囲である請求項1 ~ 6のいずれかに記載の高分子化合物。
- [請求項8] 前記極性官能基が、ヒドロキシル基、ポリエーテル基、アセトキシ基、エステル基またはアミド基である請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載の高分子化合物。
- [請求項9] 前記高分子化合物は金属を含有しない請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載の高分子化合物。
- [請求項10] 請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載の高分子化合物と遷移金属とを含む錯体。
- [請求項11] 配位子としてハロゲン、カルボニル、ヒドロキシ、ニトロ、アミノ、スルホニル、またはシアノをさらに含む請求項10に記載の錯体。
- [請求項12] カルボニルは、エステル、アルデヒド、ケトンまたはアミドである請求項11に記載の錯体。
- [請求項13] 前記遷移金属が、パラジウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、ニッケル、または銅である請求項10 ~ 12のいずれかに記載の錯体。
- [請求項14] 請求項10 ~ 13のいずれかに記載の錯体を含む有機化合物カップリング反応用触媒。
- [請求項15] 有機化合物カップリング反応がC-Cカップリング反応、C-Nカップリング反応又はsp³C-H結合のホウ素化反応である請求項14に記載の触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F212/02(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C07C1/32(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C209/10(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F230/02(2006.01)i,

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F212/02, B01J31/24, C07C1/32, C07C15/14, C07C209/10, C07C211/54, C07F5/02, C08F8/42, C08F212/14, C08F230/02, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Julio Lloret et al., ortho-Metalated Dirhodium (II) Catalysts Immobilized on a Polymeric Cross-Linked Support by Copolymerization. Study of their Catalytic Activity in the Asymmetric Cyclopropanation of Styrene with Ethyl Diazoacetate, Organometallics, 2008, 27, p.850-856	1-8, 10-15
X	JP 2-049009 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 19 February 1990 (19.02.1990), claims; page 3, lower right column, lines 1 to 18; examples; table 1, no.7 (Family: none)	1-3, 5, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2014 (26.03.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-302859 A (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), (Family: none)	1-15
A	Soichiro Kawamorita et al., Rh-Catalyzed Borylation of N-Adjacent C(sp ³)-H Bonds with a Silica-Supported Triarylphosphine Ligand, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, p.12924-12927	1-15
A	Tatsuya MIYAZAKI et al., "Silica Gel Tanji Kago-gata Triarylphosphine-Rh Sakutai ni yoru N Rinsetsu sp ³ C-H no Chokusetsu Hoso-ka Hanno", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2012, 92(4), page 1431	1-15
P,X	Tomoya HARADA et al., "Polystyrene Sankyaku Kakyogata Phosphine no Sekkei · Gosei to Sen'i Kinzoku Shokubai ni yoru C-H Oyobi C-Cl Ketsugo Henkan Hanno eno Oyo", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2013, 93(4), page 1534	1-15
P,X	Tomoya HARADA et al., "Polystyrene Santen Kakyogata Triarylphosphine Haiishi no Kaihatsu to Fukassei Ketsugo Henkan Hanno eno Oyo", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 2013, 112, page 440	1-15
P,X	Tomohiro Iwai et al., Threefold Cross-Linked Polystyrene-Triphenylphosphane Hybrids: Mono-P-Ligating Behavior and Catalytic Applications for Aryl Chloride Cross-Coupling and C(sp ³)-H Borylation, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, p. 12322-12326	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055860

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07B61/00(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F212/02(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C07C1/32(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C209/10(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F230/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F212/02, B01J31/24, C07C1/32, C07C15/14, C07C209/10, C07C211/54, C07F5/02, C08F8/42, C08F212/14, C08F230/02, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Julio Lloret et al., ortho-Metalated Dirhodium(II) Catalysts Immobilized on a Polymeric Cross-Linked Support by Copolymerization. Study of their Catalytic Activity in the Asymmetric Cyclopropanation of Styrene with Ethyl Diazoacetate, Organometallics, 2008, 27, p.850-856	1-8, 10-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2-049009 A (徳山曹達株式会社) 1990. 02. 19, 特許請求の範囲、第 3 頁右下欄第 1 行～第 1 8 行、実施例、第 1 表 の No. 7 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-9
A	JP 2007-302859 A (北興化学工業株式会社) 2007. 11. 22, (ファミリーなし)	1-15
A	Soichiro Kawamorita et al., Rh-Catalyzed Borylation of N-Adjacent C(sp ³)-H Bonds with a Silica-Supported Triarylphosphine Ligand, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, p.12924-12927	1-15
A	宮崎 辰也 et al., シリカゲル担持かご型トリアリールホスフィン-Rh 錯体による N 隣接 s p ³ C-H の直接ホウ素化反応, 日本化学会講演予稿集, 2012, 92(4), p.1431	1-15
P, X	原田 友哉 et al., ポリスチレン三脚架橋型ホスフィンの設計・合成と遷移金属触媒に よる C-H および C-C 1 結合変換反応への応用, 日本化学会講演予稿集, 2013, 93(4), p.1534	1-15
P, X	原田 友哉 et al., ポリスチレン三点架橋型トリアリールホスフィン配位子の開発と不 活性結合変換反応への応用, 触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2013, 112, p.440	1-15
P, X	Tomohiro Iwai et al., Threefold Cross-Linked Polystyrene-Triphenylphosphane Hybrids: Mono-P-Ligating Behavior and Catalytic Applications for Aryl Chloride Cross-Coupling and C(sp ³)-H Borylation, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, p.12322-12326	1-15