

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/143868 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 12/34 (2006.01) *C08F 12/06* (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057632
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 10 日(10.03.2016)
- (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 2015-046761 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015) 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).

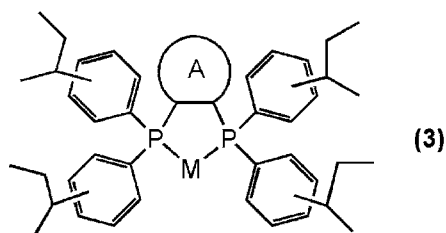
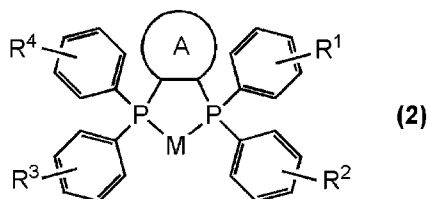
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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,

[続葉有]

(54) Title: POLYMER-TRANSITION METAL COMPLEX, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 高分子遷移金属錯体、その製造方法及びその利用



(57) Abstract: The present invention pertains to a polymer-transition metal complex shown by general formula (2), a method for producing the same, and the use thereof as a catalyst. In formula (2), (A) is an aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic hydrocarbon group; R¹, R², R³, and R⁴ are straight-chain or cross-linked polystyrene chains; and the cross-linked polystyrene chains can include at least one bisphosphine unit shown by formula (3). M is a transition metal or transition metal ion that can have a ligand.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(2)で示される高分子遷移金属錯体、その製造方法及びその触媒としての利用に関する。式(2)中、(A)は、芳香族炭化水素基又は芳香族ヘテロ炭化水素基であり、R¹、R²、R³、R⁴は、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖であり、架橋型ポリスチレン鎖は、式(3)で示されるビスホスフィン単位を少なくとも1つ含むことができる。Mは、配位子を有することができる遷移金属又は遷移金属イオンである。



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (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： 高分子遷移金属錯体、その製造方法及びその利用 技術分野

[0001] 本発明は、高分子遷移金属錯体、その製造方法及びその利用に関する。

関連出願の相互参照

本出願は、2015年3月10日出願の日本特願2015-046761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。

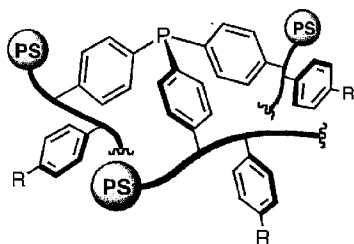
背景技術

[0002] 有機高分子担持ホスフィン-遷移金属触媒は、反応混合物からの分離や再利用性に優れていることから環境負荷の少ない有機合成手段であり、産業界での利用が期待されている。しかし、既存の有機高分子担持ホスフィンの作製法は、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であり、この方法による調製では、高分子鎖が活性中心への立体障害として働き、対応する均一系触媒と比較してしばしば低活性であることが問題となる。加えて、柔軟な高分子鎖の運動性のために、固体表面環境を活かした触媒設計が困難である。

[0003] このような状況の下、本発明者らはこれまで、三つの重合部位を有するホスフィン化合物を架橋剤とした有機高分子三点架橋トリアリールホスフィン（下式参照）を開発した。この有機高分子は、金属配位点を空間的に孤立させることができ、この構造に基づき、種々の遷移金属への金属-リン1:1型錯体の選択的な形成を可能とした。その結果、触媒反応系中において高活性な配位不飽和錯体が優先的に形成することを見出している（特許文献1、非特許文献1）。

[0004]

[化1]



[0005] 特許文献1：WO2014/136909

特許文献2：CN103965386A

特許文献1～2の全記載は、ここに特に開示として援用される。

[0006] 非特許文献1：Sawamura, M. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 123
22非特許文献2：Brunkan, N. M.; Gagne M. R., J. Am. Chem. Soc. 2000, 12
2, 6217.非特許文献3：Humphrey, S. M. et al. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 160
38.

非特許文献1～3の全記載は、ここに特に開示として援用される。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、元素戦略の観点から、地球上に比較的豊富に存在するコバルトやニッケル等の第一遷移系列金属を触媒とする反応の開発が近年求められている。そこで本発明者らは、前記有機高分子三点架橋トリアリールホスフィンを用いた第一遷移系列金属の錯体の形成について検討した。検討の結果、前記有機高分子三点架橋トリアリールホスフィンの単座ホスフィンの配位力は、第一遷移系列金属に対しては改善の余地がある場合があった。

[0008] そこで本発明は、第一遷移系列金属を含む様々な遷移金属種に対して強固なキレート配位が可能な有機高分子を提供し、第一遷移系列金属を含む様々な遷移金属種を含む有機高分子錯体を提供すること、さらにこれら有機高分子錯体を用いた触媒を提供することを目的とする。

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく種々検討し、その結果、ビスホスフィンを含む有機高分子四点架橋剤とし、これをスチレン類と共重合させることで得られる高分子担持ビスホスフィンが、第一遷移系列金属を含む様々な遷移金属種に対して強固なキレート配位可能であること、及び得られた錯体が、種々の反応において優れた触媒活性を示すことを見出して、本発明を完成させた。

[0010] 尚、類似した有機高分子四点架橋ビスホスフィンを含む金属錯体の例としては、以下のものが挙げられる。白金やパラジウムなどの遷移金属に1,2-ビス〔ビス(4-スチリル)ホスフィノ〕エタンが配位した錯体を四点架橋剤として用いた有機高分子担持ビスホスフィン-金属錯体がある(非特許文献2)。しかし、この文献記載の高分子錯体は、白金等の遷移金属を配位したビスホスフィン含有モノマーを重合して形成したものである。重合後の高分子錯体中の白金等の遷移金属を他の金属種に交換した例の記載はない。尚、この理由としては、高分子化した四点架橋ビスホスフィンにおいては、高分子鎖による立体障害等があることから、他の金属種への配位(金属の交換)は困難が予想されることが挙げられる。また、カルボキシ基が導入された1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン型配位子を有するパラジウムおよび白金錯体を主要な構成要素とする多孔性配位高分子も報告されている(非特許文献3)。この文献においても、重合の出発原料(モノマー)は予め調製したビスホスフィン-金属錯体に限定されており、多孔性配位高分子を構築後に、高分子錯体に白金等以外の金属種を配位させること(金属の交換)も記載されていない。

[0011] 金属錯体の例ではないが、有機高分子四点架橋ビスホスフィンの製造のためのモノマーおよびその単独重合について開示する文献がある(特許文献2)。しかし、特許文献2には、遷移金属への錯化およびその固定化金属錯体を触媒反応へ利用した例の記載はない。さらに、スチレンモノマーとの共重合によってポリマーを合成する本発明の製造法とも異なる。

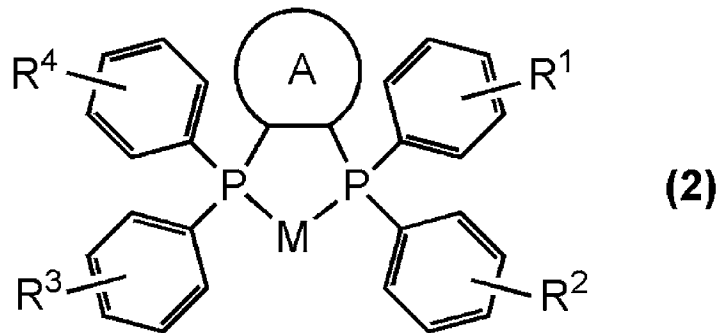
課題を解決するための手段

[0012] 本発明は以下の通りである。

[1]

下記一般式（2）で示される高分子遷移金属錯体。

[化2]



式（2）中、

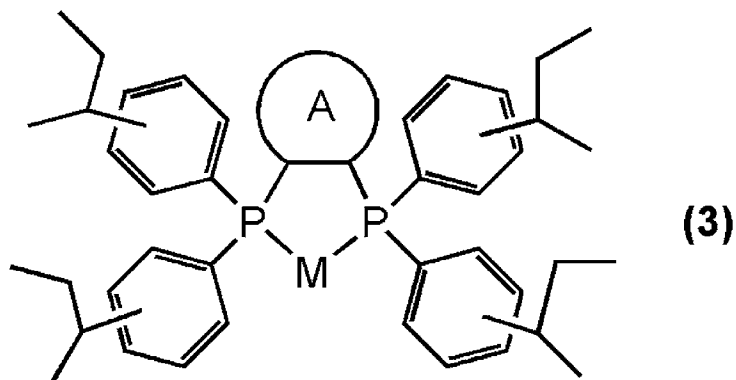
[化3]



は、無置換若しくは置換基を有する芳香族炭化水素基、又は無置換若しくは置換基を有する芳香族ヘテロ炭化水素基（但し、1～3個のヘテロ原子を有し、ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる）であり、

R¹、R²、R³、R⁴は、独立に、R¹、R²、R³、R⁴がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖であり、前記架橋型ポリスチレン鎖は、式（3）で示されるビスホスフィン単位を少なくとも1つ含むことができ、

[化4]



式(3)中、

[化5]



は、式(2)と同義であり、

前記ポリスチレン鎖のフェニル基は無置換であるか、又は前記ポリスチレン鎖のフェニル基の少なくとも一部は置換基を有し、

Mは、配位子を有することができる遷移金属又は遷移金属イオンである。

[2]

前記遷移金属又は遷移金属イオンは、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)から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属又は金属イオンである、[1]に記載の錯体。

[3]

前記芳香族炭化水素基はアリール基であり、前記芳香族ヘテロ炭化水素基はヘテロアリール基である、[1]又は[2]に記載の錯体。

[4]

前記芳香族炭化水素基、前記芳香族ヘテロ炭化水素基、前記ポリスチレン鎖のフェニレン基が有する置換基は、炭素数1～6のアルキル基である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の錯体。

[5]

一般式（３）で示されるビスホスフィン単位および前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で示されるポリスチレン鎖中のスチレン単位の当量比は 1 : 10 ~ 1000 の範囲である [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の錯体。

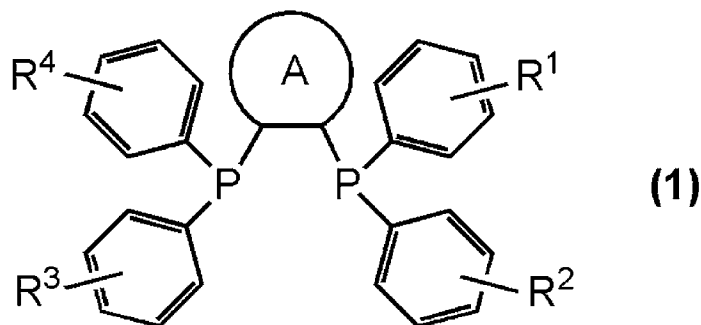
[6]

M が有することができる配位子は、アルケン、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、またはシアノである [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の錯体。

[7]

下記一般式（１）で示される高分子化合物と遷移金属 M を含有する化合物を混合して、下記式（２）で示される高分子遷移金属錯体を得る工程、を含む高分子遷移金属錯体の製造方法。

[化6]



式（１）中、

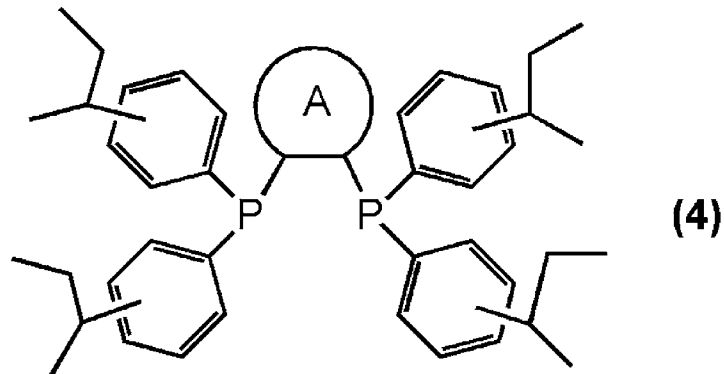
[化7]



は、無置換若しくは置換基を有する芳香族炭化水素基、又は無置換若しくは置換基を有する芳香族ヘテロ炭化水素基（但し、1 ~ 3 個のヘテロ原子を有し、ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる）であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖であり、
前記架橋型ポリスチレン鎖は、式（４）で示されるビスホスフィン単位を少なくとも１つ含むことができ、

[化8]



式（４）中、

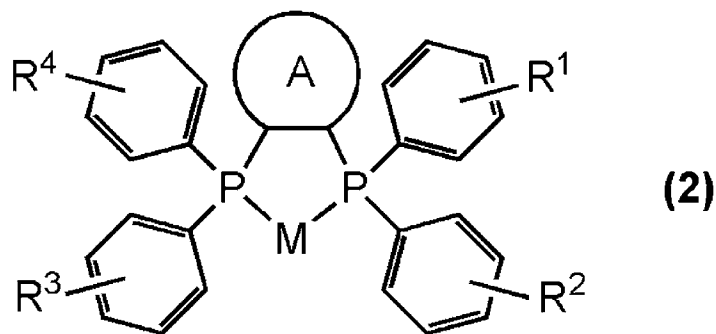
[化9]



は、式（１）と同義であり、

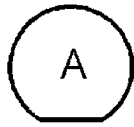
前記ポリスチレン鎖のフェニル基は無置換であるか、又は前記ポリスチレン鎖のフェニル基の少なくとも一部は置換基を有する。

[化10]



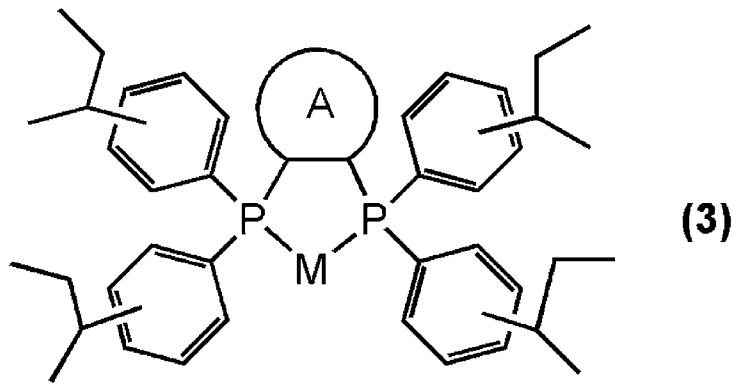
式中の

[化11]



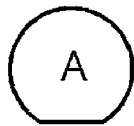
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の定義は、一般式（１）における定義と同じであり、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、ポリスチレン鎖が少なくとも１つ含むことができるビスホスフィン単位は、式（３）で示され、

[化12]



式（３）中、

[化13]



は、式（２）と同義であり、

Mは、配位子を有することができる遷移金属又は遷移金属イオンである。

[8]

前記芳香族炭化水素基はアリール基であり、前記芳香族ヘテロ炭化水素基はヘテロアリール基である〔 7 〕に記載の製造方法。

[9]

前記芳香族炭化水素基、前記芳香族ヘテロ炭化水素基、前記ポリスチレン鎖

のフェニレン基が有する置換基は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である [7]
又は [8] に記載の製造方法。

[1 0]

遷移金属Mを含有する化合物は、Mが有することができる配位子を含み、前記配位子は、アルケン、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、またはシアノである [7] ～ [9] のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[1 1]

[1] ～ [6] のいずれかに記載の高分子遷移金属錯体を含む有機化合物カップリング反応用触媒。

[1 2]

前記有機化合物カップリング反応がC－H／C－Oカップリング反応である [1 1] に記載の触媒。

[1 3]

前記有機化合物カップリング反応がC－Nクロスカップリング反応である [1 1] に記載の触媒。

[1 4]

[1] ～ [6] に記載の高分子遷移金属錯体を含むヒドロホウ素化反応用触媒。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、第一遷移系列金属を含む様々な遷移金属種に対して強固なキレート配位が可能な有機高分子四点架橋ビスホスフィンを提供することができ、さらに、この有機高分子四点架橋ビスホスフィンを用いて、第一遷移系列金属を含む様々な遷移金属種を含む有機高分子錯体を提供することができる。さらに、これら有機高分子錯体を用いたカップリング反応用等の触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1][PdCl₂(3)]の³¹P CP/MAS NMRを示す。

[図2][Rh(3)(cod)]BF₄の³¹P CP/MAS NMRを示す。

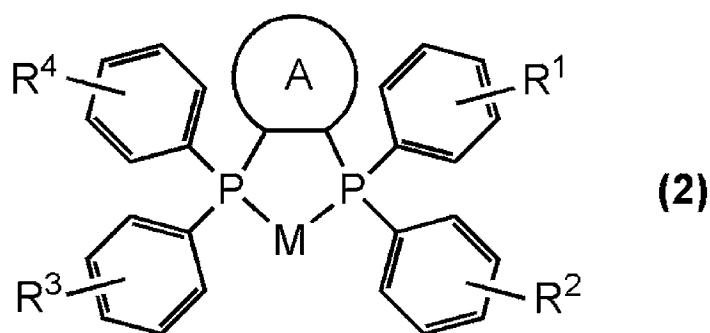
[図3][Rh(dppbz)₂]BF₄の³¹P NMR(CDC l₃)を示す。

[図4]ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンのリン含有量の効果の試験結果を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 下記一般式(2)で示される高分子遷移金属錯体。

[化14]

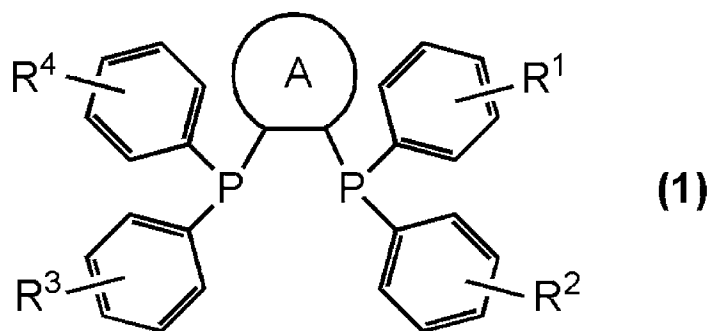


Mは、配位子を有することができる金属又は金属イオンである。

[0016] 上記高分子遷移金属錯体は、下記一般式(1)で示される高分子化合物とMとが結合することで得られる。

[0017] <一般式(1)で示される高分子化合物>

[化15]



[0018] 式中、

[化16]



は、無置換若しくは置換基を有する芳香族炭化水素基、又は無置換若しくは置換基を有する芳香族ヘテロ炭化水素基である。但し、2つ存在するリン原子Pと結合する原子はそれぞれ炭素原子であり、かつ隣り合う炭素原子である。

[0019] 芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素原子を6～14個含み、縮環していてもよい芳香族炭化水素基が挙げられる。単環の芳香族炭化水素基は、例えば、置換又は無置換のフェニレン基である。多環の芳香族炭化水素基は、例えば、置換又は無置換のナフタレン基である。

[0020] 芳香族ヘテロ炭化水素基としては、例えば、硫黄原子、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれる原子を1～3個含み、縮環していてもよい5～14員芳香族ヘテロ炭化水素基が挙げられる。

[0021] 単環の芳香族ヘテロ炭化水素基としては、例えば、置換又は無置換のアゾール基、オキサール基、チオール基、ピリジン基、ピリリウムイオン基、チオピリリウムイオン基、アゼピン基、オキセピン基、チエピン基、イミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、イミダゾリン基、ピラジン基、及びチアジン基を挙げることができる。

[0022] 多環の（縮環した）芳香族ヘテロ炭化水素基としては、例えば、置換又は無置換のインドール基、イソインドール基、ベンゾイミダゾール基、キノリン基、イソキノリン基、キナゾリン基、フタラジン基、プテリジン基、クマリン基、クロモン基、1,4-ベンゾジアゼピン、ベンゾフラン基、アクリジン基、フェノキサジン基、フェノチアジン基等を挙げることができる。

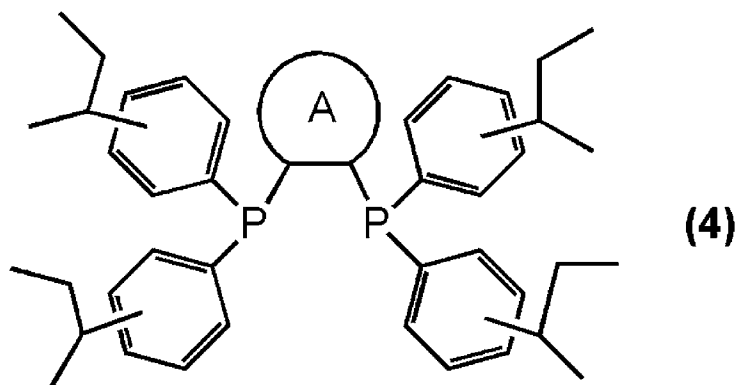
[0023] 芳香族炭化水素基及び芳香族ヘテロ炭化水素基が有してもよい置換基としては、特に限定されず、例えばC1-6アルキル基、C1-6ペルフルオロアルキル基、アルコキシ基、シロキシ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられ

る。C 1－6 アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*－ブチル、*tert*－ブチル、ペンチル、ヘキシル等が挙げられる。C 1－6 ペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、トリデカフルオロヘキシル等が挙げられる。シロキシ基としては、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、トリイソプロピルシロキシ、*tert*－ブチルジメチルシロキシ等を例示できる。アルコキシ基としては、例えば、C 1－6 アルコキシ基が挙げられる。C 1－6 アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヘキシルオキシ基等を例示できる。ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等を例示できる。置換基の置換位置及び置換基の数は、特に限定されない。

[0024] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖である。

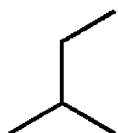
各架橋型ポリスチレン鎖は、式（４）で示されるビスホスフィン単位を少なくとも１つ含むことができ、式（４）で示されるビスホスフィン単位を含むことで、架橋構造が形成される。式（４）で示されるビスホスフィン単位を含まないポリスチレン鎖は、直鎖のポリスチレンである。

[化17]



式（４）中の４つのフェニル基の任意の位置にそれぞれ結合する

[化18]



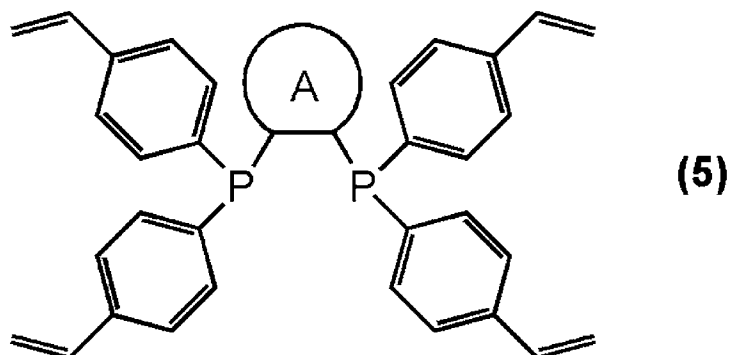
は、ビニル基の重合反応により形成されるエチレン基である。

[0025] ポリスチレン鎖のフェニル基は、式（４）で示される繰返単位を含む場合以外は、無置換であるか、又は前記ポリスチレン鎖のフェニル基の少なくとも一部は置換基Rを有する。置換基は、例えば、C 1－6アルキル基、C 1－6アルコキシ基及び極性官能基を挙げることができる。C 1－6アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル等が挙げられる。C 1－6アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヘキシルオキシ基等を例示できる。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、エチレングリコール単位の数、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、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。1つのフェニル基が有する置換基の数は、例えば、1～5、好ましくは1～3の範囲である。

[0026] 一般式（１）で示される高分子化合物は、例えば、下記一般式（５）で示される化合物をスチレン又は置換基Rを有するスチレンと共重合することで得られる共重合体である。この共重合体は、一般式（１）で示される共重合

体であり、一般式（４）で示されるビスホスフィン単位を少なくとも１つ含む。

[0027] [化19]



一般式（３）中の

[化20]



は、一般式（１）と同義である。

[0028] 共重合用モノマーとして上記一般式（５）のビスホスフィンモノマーを用いることで、ポリスチレン鎖に導入され、一般式（５）のビスホスフィンモノマーは４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鎖に導入されて、４本のポリスチレン鎖に１つのビスホスフィン単位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４点架橋型ホスフィン単位が形成される。

[0029] 本発明の共重合体におけるビスホスフィン単位の導入量は、特に制限はないが、例えば、ビスホスフィン単位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、ビス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

、ビスホスフィン単位の量は比較的高い方が好ましい。但し、ビスホスフィン単位の量が過剰になると、ビス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、ビスホスフィン単位 1 に対して当量比で、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の各ポリスチレン鎖のスチレン単位を 1～200 の範囲、好ましくは 5～150 の範囲、より好ましくは 10～100 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、置換基 R を有するスチレンの R の種類によっても変化する。

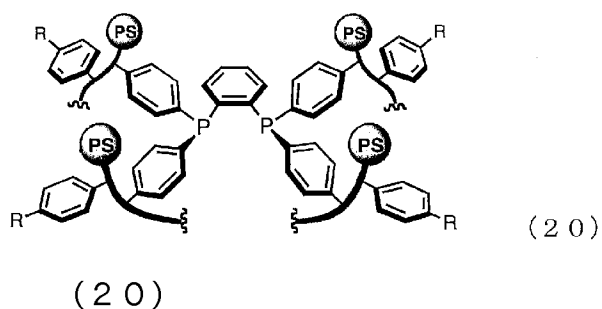
[0030] 一般式 (1) で示される高分子化合物は、

[化21]



が無置換のフェニレン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が、独立に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖である場合、下記の模式的な化学式で示すことができる。式中、PS は、直鎖のポリスチレン鎖であるか、又は式 (4) で示されるビスホスフィン単位を含む架橋型のポリスチレン鎖であることができる。一般式 (1) で示される高分子化合物は、遷移金属に対する配位子として機能し、配位子として用いることができる。R は、置換基であるか、水素原子である。

[0031] [化22]



[0032]

[化23]



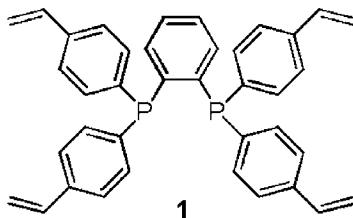
が無置換のフェニレン基である一般式（１）で示される高分子化合物は、下記１で示される化合物をスチレン及び／又は置換基を有するスチレンと共重合することが得られる。下記１で示される化合物は、詳細は実施例に記載するが、p-ブロモスチレンと1,2-ビス(ジクロロホスフィノ)ベンゼンを原料として合成することができる。

[化24]



が置換のフェニレン基である場合、あるいは、フェニレン基以外の場合にも同様の方法で、一般式（１）で示される高分子化合物の原料モノマーを合成することができる。1,2-ビス(ジクロロホスフィノ)ベンゼンのベンゼンを別の芳香族炭化水素基又はヘテロ芳香族炭化水素基に替えることで、前記一般式（３）で示される種々のビスホスフィンスチレンモノマーを調製できる。

[0033] [化25]



[0034] 前記式（２０）では共重合成成分中のポリスチレン単位鎖P S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。

[0035] 上記式（２０）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、共重合単位がビスホスフィン単位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へのビス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。

[0036] 本発明の共重合体においては、スチレン単位のフェニル環上に置換基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の例は、前述のように炭素数1～6の低級アルキル基は、炭素数1～6の低級アルコキシ基及び極性官能基である。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。

[0037] 本発明の共重合体における複数のポリスチレン鎖は、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、ビスホスフィン単位もポリスチレン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、ビス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。ビス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。

[0038] ジビニルベンゼン単位による架橋量は、スチレン単位とビス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ビスホスフィン単位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。

[0039] 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、ビスホスフィン単位、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、1:10～1000:0.1～20の範囲とすることができる。好ましくは1:20～200:0.1～10、より好ましくは1:30～200:0.1～10、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。

[0040] 一般式(1)で示される高分子化合物(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。一般式(1)で示される高分子化合物(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3.0～7.0 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3.0～7.0 mL/gの範囲である。

[0041] 本発明の共重合体は、一般式(3)で示されるビスホスフィンスチレンモノマー、スチレン及び／又は置換基Rを有するスチレンをランダム共重合す

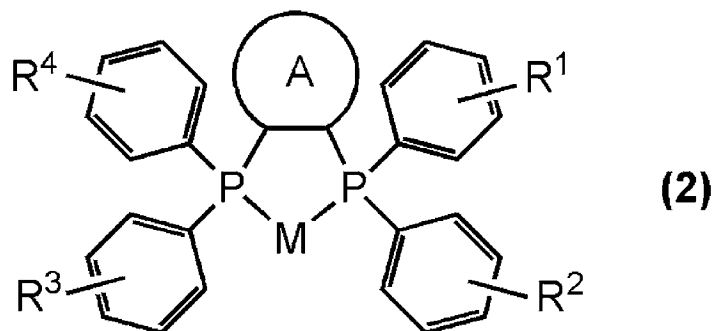
ること、一般式（３）で示されるビスホスフィンスチレンモノマー、スチレン及び／又は置換基 R を有するスチレン並びにジビニルベンゼンをランダム共重合することで合成できる。一般式（３）で示されるビスホスフィンスチレンモノマー（化合物１）は、特許文献１に報告がある化合物である。但し、この文献には、スペクトルデータは記載されていない。実施例において化合物１として合成例を示す。R を含むスチレンおよびジビニルベンゼンは市販品として入手できる。置換基 R を有するスチレンの置換基 R は、前記置換基 R を有するスチレン単位において説明したものと同様であり、R は、水素原子、炭素数１～６の低級アルキル基、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。

[0042] 共重合体は、上記２種類～４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。

[0043] <錯体>

本発明の錯体は、下記一般式（２）で示される高分子遷移金属錯体であり、上記一般式（１）で示される高分子化合物（共重合体）と遷移金属 M とを含む。

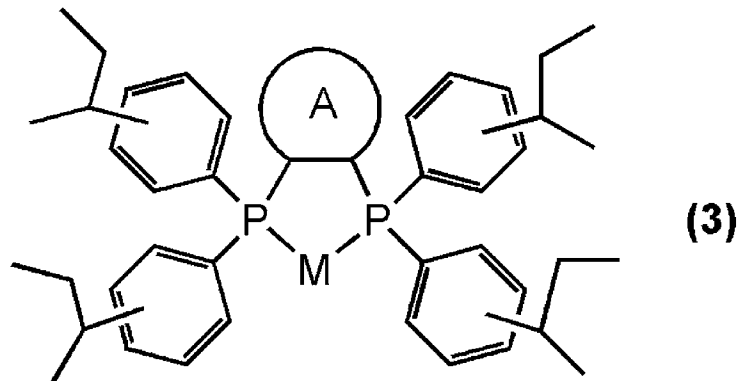
[化26]



[0044] 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)、コバルト(Co)、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。

[0045] 本発明の錯体では、一般式（2）で示される共重合体は、一般式（3）で示されるビスホスフィン単位を含み、一般式（3）で示されるビスホスフィン単位の2つのリン（P）が遷移金属に配位する。そのため、遷移金属が第一遷移元素（3d遷移元素）の場合であっても、安定な錯体を形成し得る。

[化27]



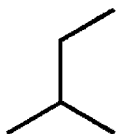
式 (3) 中、

[化28]



は、式 (2) と同義であり、4つのフェニル基の任意の位置にそれぞれ結合する

[化29]



は、ビニル基の重合反応により形成されるエチレン基である。

[0046] 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、アルケン(例えば、脂肪族アルケンおよび脂環式アルケン(シクロアルケン))を挙げることができる。脂肪族アルケンの例：エチレン、脂環式アルケンの例：1,5-シクロオクタジエン)、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種以上とからなる錯体と一般式(1)で示される高分子化合物(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。

[0047] 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)中のビス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つのビスホスフィン単位(2つのリンを含む)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)中のビス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)体中の一般式(3)で示されるビスホスフィン単位が多いほど好ましい。例えば、共重合体中のビスホスフィン単位の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。

[0048] <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、C-H/C-Oカップリング反応などを挙げることができる。

[0049] 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る、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。

[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。ハロゲン化アリー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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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
もできる。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。

[0056] 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。

[0057] 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
もできる。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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

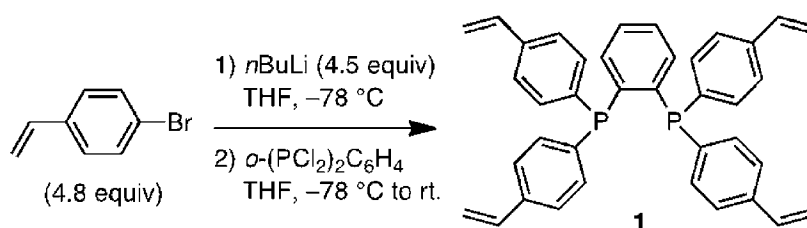
実施例

[0064] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。但し、実施例は本発明の例示であって、本発明は実施例に限定される意図ではない。

[0065] 反応容器は加熱-真空-冷却して乾燥させたものを使用し、アルゴンあるいは窒素雰囲気下で反応を行なった。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。ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）（Ni(cod)₂）は関東化学社から購入し、トルエン/1,5-シクロオクタジエンから再結晶したものを使用した。ヨウ化コバルト（99.999%）はアルドリッチ社、1,2-ビス（ジクロロホスフィノ）ベンゼンは和光純薬工業社、4-ブロモスチレンは東京化成工業からそれぞれ購入したものを使用した。ピナコールボランは東京化成工業から購入し、減圧蒸留にて精製したものを使用した。スチレン、4-(*t*-ブチル)スチレン及びジビニルベンゼンは東京化成工業から購入し、活性アルミナカラムを通して精製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を用いて脱水して使用した。NMR測定（液体）にはJEOL ECX-400 (¹H; 399.8 MHz, ¹³C; 100.5 MHz, ³¹P; 161.8 MHz)を使用した。CP/MAS NMR測定（固体）にはBruker MSL-300 (¹³C; 75.5 MHz, ³¹P; 121.5 MHz)を使用した。各種NMRの化学シフトはテトラメチルシラン（¹H; 0 ppm）、重クロロホルム（¹³C; 77.0 ppm）、85%リン酸（³¹P; 0 ppm）を参照した。

[0066] 1,2-ビス[ビス(4-スチリル)ホスフィノ]ベンゼン（化合物1）の合成

[化30]



[0067] 化合物1は特許文献2に報告がある。しかし、スペクトルデータは記載されていない。

300 mLの二口ナス型フラスコに磁気攪拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、テトラヒドロフラン (72 mL) と4-ブロモスチレン (2.6 g, 14.4 mmol) を順次加えた。反応溶液を-78℃まで冷却後、n-ブチルリチウム (8.5 mL, 1.6 M ヘキサン溶液, 13.6 mmol) を滴下し、-78℃で2時間攪拌し、対応する有機リチウム試薬を調製した。さらに-78℃で1,2-ビス(ジクロロホスフィノ)ベンゼン (0.84 g, 3.0 mmol) を加え、徐々に室温まで昇温して4時間攪拌した。反応混合物にメタノールを加えた後、減圧下で有機溶媒を留去した。この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 = 97 : 3) により精製し、化合物1を単離した。収量 0.98 g, 収率 59%

[0068] 1の化合物データ :

M. p. : 69-71℃

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.23 (d, $J = 11.2$ Hz, 4H), 5.72 (d, $J = 18.0$ Hz, 4H), 6.64 (dd, $J = 11.2, 18.0$ Hz, 4H), 7.08-7.13 (m, 10H), 7.19-7.27 (m, 10H).

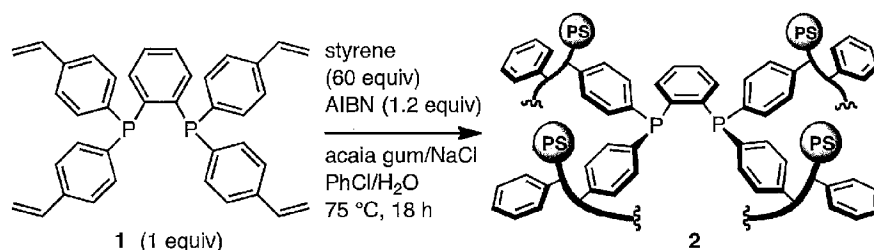
^{13}C NMR (CDCl_3): δ 114.42, 126.07 (t, $J = 3$ Hz), 129.08, 133.50-134.35 (m), 136.34, 136.44, 137.59, 143.57 (t, $J = 10$ Hz).

^{31}P NMR (CDCl_3): δ -14.4.

HRMS-EI (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{P}_2$, 550.19792; found, 550.19617.

[0069] ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンの合成 (2)

[化31]



[0070] 300 mLの三口ナス型フラスコに攪拌子を入れ、アルゴン雰囲気下、塩化ナトリウム (3 g)、アカシアゴム (2.4 g) および水 (60 mL; アルゴンバブリン

グしもの)を順次加えて均一な溶液とし、さらにアルゴンガスを60分間通気した。この溶液に1,2-ビス[ビス(4-スチリル)ホスフィノ]ベンゼン(1当量, 0.25 mmol)、スチレン(60当量, 15 mmol)およびアゾビスイソブチロニトリル(1.2 当量, 0.3 mmol)のクロロベンゼン溶液(3 mL)を加え、75℃に加熱しながら18時間攪拌し、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-メタノール混合溶媒、テトラヒドロフラン、メタノールで順次洗浄後、100℃で真空乾燥し、ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン(2)を白色のビーズ状固体として得た(1.07 g, 63 wt%)。得られたポリマービーズはふるいにかけ、粒径250-710 μm のものを触媒反応に使用した。

[0071] 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(推定ビスホスフィン含有量 [P-P] 0.15 mmol/g)。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、表題の四点架橋ビスホスフィン 2 が生成したと判断される。

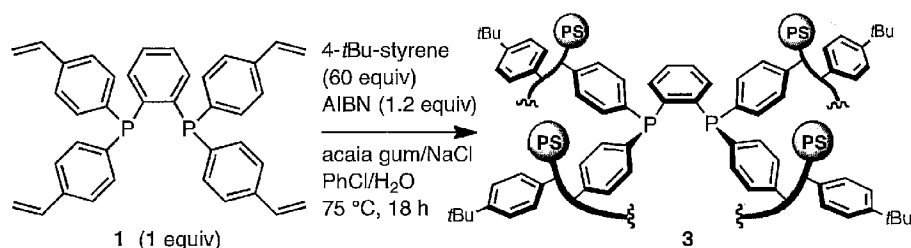
ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 2 の化合物データ：

^{31}P CP/MAS NMR: δ -17.

^{13}C CP/MAS NMR: δ 33-60 (br), 130, 148.

[0072] ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンの合成 (3)

[化32]



[0073] 300 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、塩化ナトリウム(3 g)、アカシアゴム(2.4 g)および水(60 mL; アルゴンバブリン

グしもの)を順次加えて均一な溶液とし、さらにアルゴンガスを60分間通気した。この溶液に1,2-ビス[ビス(4-スチリル)ホスフィノ]ベンゼン(1当量, 0.25 mmol)、4-(*t*-ブチル)スチレン(60当量, 15 mmol)およびアゾビスイソブチロニトリル(1.2 当量, 0.3 mmol)のクロロベンゼン溶液(3 mL)を加え、75℃に加熱しながら18時間攪拌し、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-メタノール混合溶媒、テトラヒドロフラン、メタノールで順次洗浄後、100℃で真空乾燥し、ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン(3)を白色のビーズ状固体として得た(2.3 g, 90 wt%)。得られたポリマービーズはふるいにかけ、250-710 μm の粒径のものを触媒反応に使用した。

[0074] 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(推定ビスホスフィン含有量[P-P] 0.10 mmol/g)。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、表題の四点架橋ビスホスフィン 3 が生成したと判断される。

[0075] ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 3 の化合物データ：

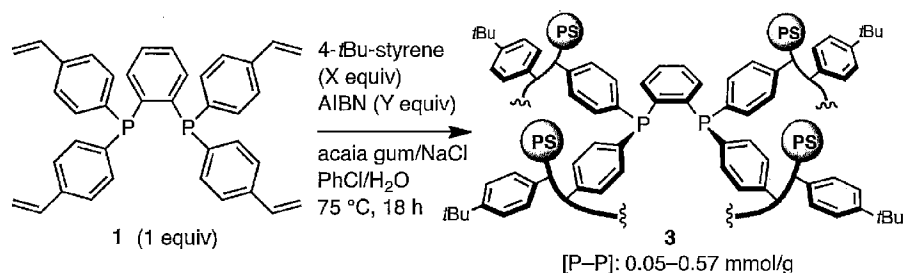
^{31}P CP/MAS NMR: δ -17.

^{13}C CP/MAS NMR: δ 34, 36, 37-59 (br), 120-139 (br), 145, 150.

[0076] ビスホスフィン含有量の異なるポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 3 ([P-P] 0.05-0.57 mmol/g)は、1,2-ビス[ビス(4-スチリル)ホスフィノ]ベンゼンと4-(*t*-ブチル)スチレンの仕込み比をそれぞれ表1に示すように変更することで合成した(1:120 ~ 1:7.5)。また、1,2-ビス[ビス(4-スチリル)ホスフィノ]ベンゼンの単独重合により得られる有機高分子 4 ([P-P] 1.8 mmol/g)を合成した。

[0077]

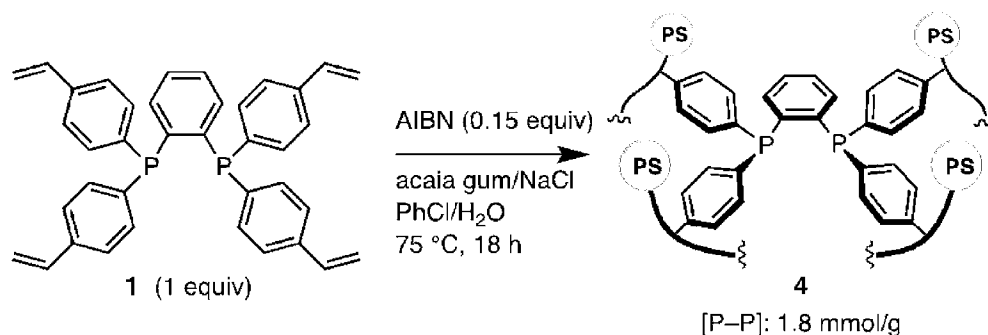
[化33]



[0078] [表1]

4- <i>t</i> -ブチルスチレン (X equiv)	AIBN (Y equiv)	推定ビスホスフィン含有量 [P-P] (mmol/g)
7.5	0.2	0.57
15	0.3	0.34
30	0.6	0.19
45	0.9	0.13
60	1.2	0.10
90	1.8	0.07
120	2.4	0.05

[0079] [化34]

[0080] ポリスチレン四点架橋ビス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四点架橋ビスホスフィン 100 mg (粒径250–500 μm) を入れ、適当な有機溶媒を1.0 mL加えて15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2および表3に示す。

[0081]

[表2]

表 2 : ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 2 ([P-P] 0.15 mmol/g) の膨潤容積

実験番号	溶媒	膨潤容積 (mL/g)
1	トルエン	6.0
2	テトラヒドロフラン	7.0
3	シクロペンチルメチルエーテル	6.5
4	1,4-ジオキサン	3.6
5	酢酸エチル	5.0
6	アセトン	3.1
7	ヘキサン	2.4
8	ジメチルホルムアミド	3.1
9	メタノール	1.8
10	なし (乾燥状態)	1.6

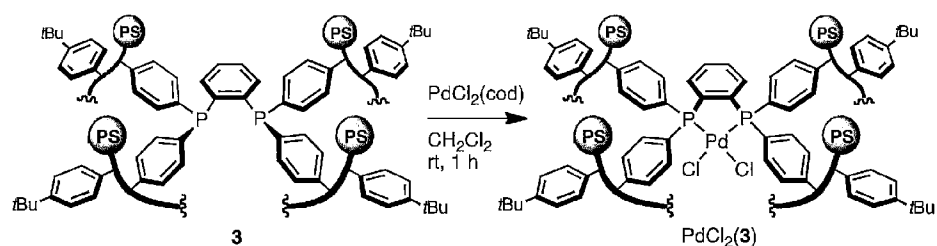
[0082] [表3]

表 3 : ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 3 ([P-P] 0.10 mmol/g) の膨潤容積

実験番号	溶媒	膨潤容積 (mL/g)
11	トルエン	5.8
12	テトラヒドロフラン	5.8
13	シクロペンチルメチルエーテル	6.0
14	1,4-ジオキサン	3.0
15	酢酸エチル	4.9
16	アセトン	3.4
17	ヘキサン	3.6
18	ジメチルホルムアミド	2.2
19	メタノール	2.2
20	なし (乾燥状態)	2.0

[0083] PdCl₂(cod)と3の錯化実験:

[化35]



[0084] 10 mLのねじ口試験管に攪拌子、ポリスチレン四点架橋型ホスフィン 3 (0.

2 g, [P-P] 0.10 mmol/g)、 $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ (11.3 mg、0.04 mmol) およびテトラヒドロフラン (4 mL) を加え、室温下1時間攪拌した。反応物をろ取し、ジクロロメタンで洗浄後、60°Cで真空乾燥し、 $[\text{PdCl}_2(3)]$ を得た (0.2 g)。減圧下でろ液の有機溶媒を留去した後、未反応の $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ (7.0 mg) を回収した。3のビスホスフィン部位がパラジウムと1:1で反応していると仮定すると、ビスホスフィン含有量は0.07 mmol/gと見積もられた。尚、以降に記載の触媒反応の実施例は、ポリマー合成における原料のモノマーの仕込み比から算出された推定ビスホスフィン含有量を用いて物質量を算出した (表4~7参照)。

[0085] $[\text{PdCl}_2(3)]$ の化合物データ (図1参照) :

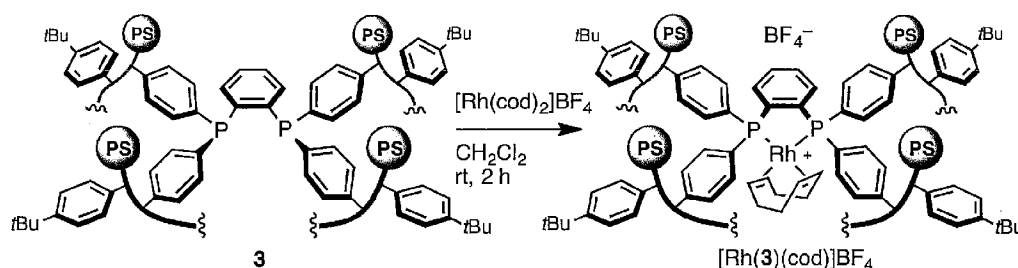
^{31}P CP/MAS NMR: δ 60.

^{13}C CP/MAS NMR: δ 34, 36, 38-60 (br), 117-137 (br), 145, 149.

^{31}P CP/MAS NMR測定のスグナル (60 ppm) が、類似の構造を有する既知化合物 $\text{PdCl}_2(\text{dppbz})$ (dppbz = 1,2- (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン) の ^{31}P NMRスグナル (63.8 ppm: McFarlane, H. C. E.; McFarlane, W. Polyhedron 1999, 18, 2117.) とほぼ一致することから、表題の化合物 $\text{PdCl}_2(3)$ が生成したと判断される。

[0086] $\text{Rh}[\text{cod}]_2\text{BF}_4$ と3の錯化実験 (Rh/3 1:2) :

[化36]



[0087] 5 mLのねじ口試験管に攪拌子、ポリスチレン四点架橋型ホスフィン3 (0.2 g, [P-P] 0.10 mmol/g, 0.02 mmol)、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (0.01 mmol) およびジクロロメタン (2 mL) を加え、室温下2時間攪拌した。反応物をろ取し、ジクロロメタンとジエチルエーテルで洗浄後、得られた固体を真空乾燥した。このも

の ^{31}P CP/MAS NMR測定（図2）から、未反応のビスホスフィン3（-17 ppm）に加え、 $[\text{Rh}(3)(\text{cod})]\text{BF}_4$ （53 ppm）の生成を確認した。

[0088] ^{31}P CP/MAS NMR測定のシグナル（53 ppm）が、類似の構造を有する化合物 $[\text{Rh}(\text{dppbz})(\text{cod})]\text{BF}_4$ の ^{31}P NMRシグナル（58.0 ppm）とほぼ一致することから、表題の化合物 $[\text{Rh}(3)(\text{cod})]\text{BF}_4$ が生成したと判断される。

[0089] $[\text{Rh}(\text{dppbz})(\text{cod})]\text{BF}_4$ の化合物データ：

M. p. : 175 °C (decomp.).

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.30–2.50 (m, 8H), 5.08 (br-s, 4H), 7.47–7.58 (m, 20H), 7.58–7.61 (m, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 29.95, 103.15, 129.48–129.80 (m), 129.95–130.80 (m), 131.82, 132.50–132.95 (m), 133.13, 141.40–142.45 (m).

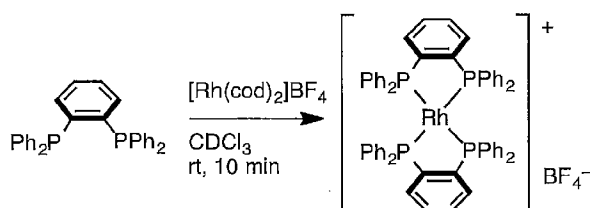
^{31}P NMR (CDCl_3): δ 58.0 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 152$ Hz).

HRMS-ESI (m/z) Calcd for $[\text{M-BF}_4]^+ \text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Rh}$, 657.13473; found 657.13495

.

[0090] $\text{Rh}[\text{cod}]_2\text{BF}_4$ とdppbzの錯化実験（Rh/dppbz 1:2）：

[化37]



[0091] 5 mLのねじ口試験管に攪拌子、dppbz（0.02 mmol）、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ （0.01 mmol）および重クロロホルム（1 mL）を加え、室温下10分間攪拌した。このものの ^{31}P NMR測定（図3）から、 $[\text{Rh}(\text{dppbz})_2]\text{BF}_4$ （62.7 ppm）の生成を確認した。この際、未反応のdppbz（-13.8 ppm; Kyba, E. P.; Kerby, M. C.; Rines, S. P. *Organometallics* 1986, 5, 1189.）および $[\text{Rh}(\text{dppbz})(\text{cod})]\text{BF}_4$ （-58.0 ppm）のシグナルは観測されなかった。以上の結果は、ポリスチレン四点架橋型ホスフィンが遷移金属の配位数制御に有効であることを示すものである。

。

[0092] $[\text{Rh}(\text{dppbz})_2]\text{BF}_4$ の化合物データ：

M. p. : $>200\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3): δ 6.80–6.90 (m, 16H), 7.07–7.12 (m, 16H), 7.37–7.42 (m, 16H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 128.68, 130.77, 131.45–132.05 (m), 132.93, 142.70–144.10 (m).

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 62.9 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 134\text{ Hz}$).

HRMS-ESI (m/z) Calcd for $[\text{M-BF}_4]^+ \text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Rh}$, 995.17615; found 995.17544.

[0093] ニッケル触媒によるアゾール類とフェノール誘導体とのC-H/C-Oカップリング反応：

クロスカップリング反応では一般に、求核剤である有機金属反応剤と求電子剤であるハロゲン化物等を用いて、パラジウムなどの貴金属触媒存在下、炭素-炭素（ヘテロ元素）結合を形成する反応が広く利用されている。2012年に伊丹らは、アゾール類とフェノール誘導体のC-H/C-Oカップリング反応が、ニッケル触媒存在下で進行し、（ヘテロ）ビアリアル類が得られることを報告した（参考文献；Itami, K. et al. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 169.）。本反応では電子豊富かつ立体的に嵩高い1,2-ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）エタン配位子が特異的に有効であり、C-O結合のニッケルへの酸化的付加の促進と、酸化的付加錯体の安定化に寄与していると考えられている（参考文献；Yamaguchi, J.; Lei, A.; Itami, K. et al. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16384.）。本発明者は、1,2-ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）エタンに比べて電子供与能および立体的嵩高さの乏しい1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）ベンゼンを基本骨格とするポリスチレン四点架橋ビスホスフィンが、本ニッケル触媒C-H/C-Oカップリング反応に有効であることを見いだした。発明者らの先行発明であるポリスチレン三点架橋トリアリアルホスフィン5（特許文献1、非特許文献1）や1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）ベンゼンで（非特許文献3）では、反応はほとんど進行しないことから、ビスホス

フィン配位子の固定化による触媒活性の向上は明らかである。

[0094] 窒素雰囲気下、10 mLのねじ口試験管に磁気攪拌子、配位子 (0.006 mmol) およびビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル (0.005 mmol) の1,4-ジオキサン溶液 (0.5 mL) を加え、室温下10分間攪拌した。続いて、ベンゾオキサゾール (0.1 mmol)、ビバル酸 2-ナフチル (0.15 mmol)、炭酸セシウム (0.2 mmol) および1,4-ジオキサン (0.5 mL) を順次加え、テフロン (登録商標) 製パッキン付キャップで試験管を閉じ、120℃に加熱しながら24時間攪拌した。目的のカップリング生成物である2-(2-ナフチル)ベンゾオキサゾールの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタンを内部標準とする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 = 95 : 5) により精製し、カップリング生成物を単離した。実験番号21 : 収量19.2 mg、収率78%

[0095] 2-(2-ナフチル)ベンゾオキサゾールの化合物データ :

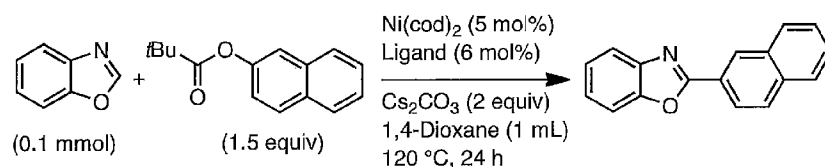
¹H NMR (CDCl₃): δ 7.35–7.40 (m, 2H), 7.55–7.60 (m, 2H), 7.60–7.65 (m, 1H), 7.78–7.83 (m, 1H), 7.87–7.92 (m, 1H), 7.96–8.01 (m, 2H), 8.32 (dd, J = 1.6 Hz, 8.4 Hz 1H), 8.79 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 110.58, 120.01, 123.94, 124.38, 124.63, 125.16, 126.89, 127.78, 127.90, 128.12, 128.76, 128.94, 132.95, 134.72, 142.21, 150.85, 163.18.

[0096]

[表4]

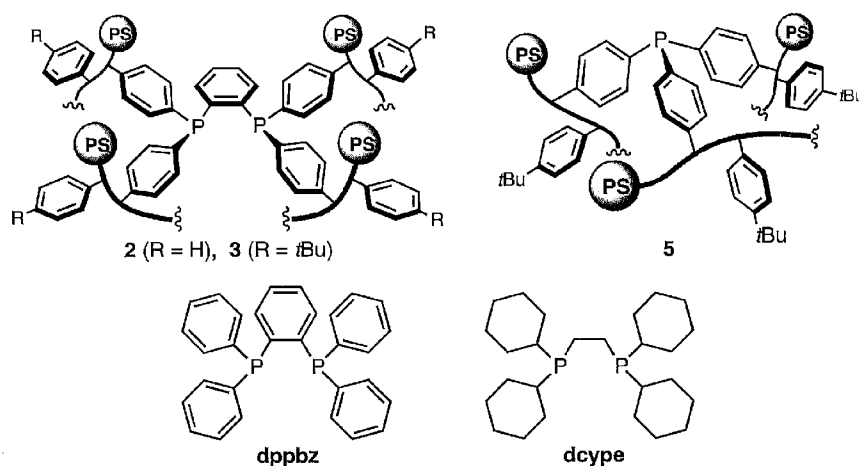
表 4: ニッケル触媒 C-H/C-O カップリング反応における配位子効果



実験番号	配位子	^1H NMR 収率 (%)
21	ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 2 ([P-P] 0.15 mmol/g)	79
22	ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 3 ([P-P] 0.10 mmol/g)	82 (78)
23	ポリスチレン三点架橋モノホスフィン 5 ([P] 0.10 mmol/g)	0
24	1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン (dppbz)	trace
25	1,2-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) エタン (dcype)	>99

反応条件: ベンゾオキサゾール (0.1 mmol)、ビバル酸 2-ナフチル (0.15 mmol)、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0.005 mmol, 5 mol%)、配位子 (0.006 mmol, 6 mol%)、炭酸セシウム (0.2 mmol)、1,4-ジオキサン (1 mL)、24時間。括弧内は単離収率。

[0097] [化38]



[0098] ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンのリン原子含有量効果:

窒素雰囲気下、10 mLのねじ口試験管に磁気攪拌子、配位子 (0.006 mmol)

およびビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル($\text{Ni}(\text{cod})_2$) (0.005 mmol) の1,4-ジオキサン溶液 (0.5 mL) を加え、室温下10分間攪拌した。続いて、ベンゾオキサゾール (0.1 mmol)、ビバル酸 2-ナフチル (0.15 mmol)、炭酸セシウム (0.2 mmol) および1,4-ジオキサン (0.5 mL) を順次加え、テフロン (登録商標) 製パッキン付キャップで試験管を閉じ、120℃に加熱しながら24時間攪拌した。目的のカップリング生成物である2-(2-ナフチル)ベンゾオキサゾールの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタンを内部標準とする ^1H NMR測定により算出した。

[0099] ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンのリン含有量の効果の結果を表5に示す。配位子4では、反応は進行するものの、目的物は低収率に留まった。配位子3を用いた場合、[4-*t*-ブチルスチレン/1]の比が>15の場合に、良好な収率で目的物が得られた。ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン配位子による高い触媒活性の発現には、適切な量のスチレンモノマーとの共重合が重要なことは明らかである。(図4参照)

[0100] [表5]

表5：ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンのリン含有量効果

実験番号	3 の構成モノマー比 [4- <i>t</i> -ブチルスチレン/1]	[P-P]担持量 (mmol/g)	^1H NMR 収率 (%)
26	0 (配位子 4)	1.8	11
27	7.5	0.57	33
28	15	0.34	80
29	30	0.19	79
30	45	0.13	81
31	60	0.10	78
32	90	0.07	78
33	120	0.05	89

反応条件：ベンゾオキサゾール (0.1 mmol)、ビバル酸 2-ナフチル (0.15 mmol)、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0.005 mmol, 5 mol%)、配位子 (0.006 mmol, 6 mol%)、炭酸セシウム (0.2 mmol)、1,4-ジオキサン (1 mL)、24時間。

[0101] ニッケル触媒による塩化アリール類と第一級アミン類のクロスカップリング反応：

ハロゲン化アリール類のBuchwald-Hartwigアミノ化反応は、医薬品や機能性電子材料に含まれる芳香族アミン類の合成に有用であり、現在ではパラジウム触媒が多用されている。しかし、生成物中への残存パラジウムによる毒性や性能低下がしばしば問題となり、他の金属への代替が求められている。2014年にHartwigらは、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(binap)を有するニッケル触媒が、塩化アリール類と第一級アミン類とのクロスカップリング反応に有効であることを報告した(参考文献; Hartwig, J. F. et al. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1617.)。この反応では、ニッケル-binap 1:1型錯体が触媒活性種であることが提案されている。本発明者は、ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンが金属配位点の空間的孤立化に基づき、金属-配位子1:1型錯体の形成に有利であるという考えのもと、ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンとNi(cod)₂から反応系中で調製した固定化ニッケル触媒が塩化アリール類と第一級アミン類のクロスカップリング反応に有効であることを見いだした。発明者らの先行発明であるポリスチレン三点架橋トリアリールホスフィン5や1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンでは反応はほとんど進行しないことから、ビスホスフィンの固定化による触媒活性の向上は明らかである。

[0102] 窒素雰囲気下、10 mLのねじ口試験管に磁気攪拌子、配位子 (0.003 mmol) およびビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(Ni(cod)₂) (0.0025 mmol) のトルエン溶液 (0.5 mL) を加え、室温下5分間攪拌した。4-クロロトルエン (0.25 mmol)、n-オクチルアミン (0.375 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシド (0.375 mmol) およびトルエン (0.5 mL) を順次加え、テフロン(登録商標)製パッキン付キャップで試験管を閉じ、60℃に加熱しながら20時間攪拌した。目的のカップリング生成物である4-メチル-N-オクチルアニリンの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタンを内部標準とする¹H NMR測定により算出した。配位子効果の結果を表6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。実験番号35：収量36.3 mg、収率66%

[0103] 4-メチル-N-オクチルアニリンの化合物データ：

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.20–1.42 (m, 10H), 1.55–1.62 (m, 2H), 2.22 (s, 3H), 3.06 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.44 (br-s, 1H), 6.50–6.54 (m, 2H), 6.97 (d, J = 8.0 Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.08, 20.35, 22.64, 27.17, 29.25, 29.41, 29.60, 31.82, 44.35, 112.85, 126.22, 129.66, 146.29.

[0104] [表6]

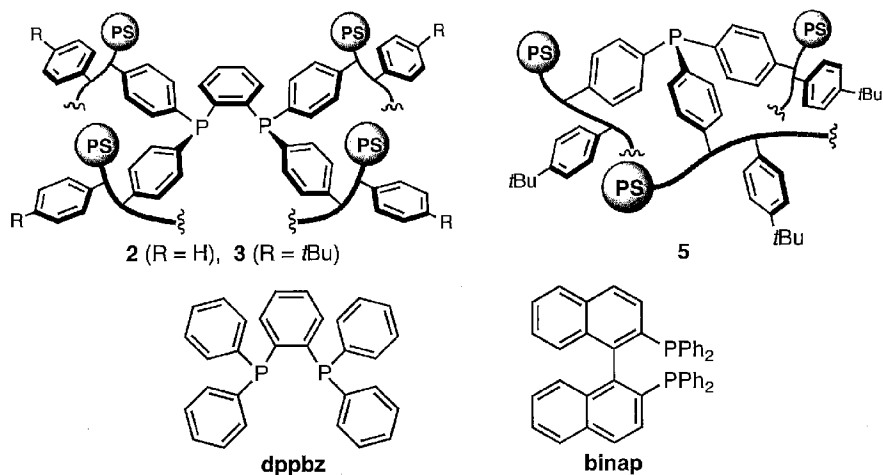
表6：ニッケル触媒による Buchwald-Hartwig アミノ化反応における配位子効果

$ \begin{array}{c} \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} + \text{H}_2\text{N}-n\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (0.25 \text{ mmol}) \quad (1.5 \text{ equiv}) \end{array} \xrightarrow[\begin{array}{c} \text{NaOtBu (1.5 equiv)} \\ \text{toluene (1 mL)} \\ 60^\circ\text{C, 20 h} \end{array}]{ \begin{array}{c} \text{Ni(cod)}_2 (1 \text{ mol}\%) \\ \text{Ligand (1.2 mol}\%) \end{array} } \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-n\text{C}_8\text{H}_{17} $		
実験番号	配位子	^1H NMR 収率 (%)
34	ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 2 ([P-P] 0.15 mmol/g)	82
35	ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 3 ([P-P] 0.10 mmol/g)	76 (66)
36	ポリスチレン三点架橋トリアリールホスフィン 5 ([P] 0.10 mmol/g)	0
37	1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン (dppbz)	0
38	2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル (binap)	67

反応条件：4-クロロトルエン (0.25 mmol)、n-オクチルアミン (0.375 mmol)、 Ni(cod)_2 (0.0025 mmol, 1 mol%)、配位子 (0.003 mmol, 1.2 mol%)、ナトリウム tert-ブトキシド (0.375 mmol)、トルエン (1 mL)、60°C、20時間。

[0105]

[化39]

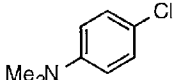
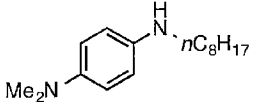
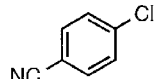
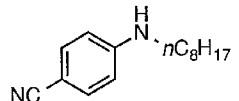
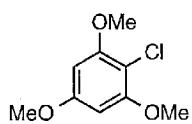
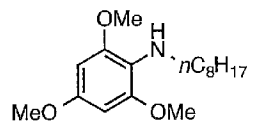
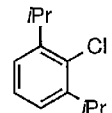
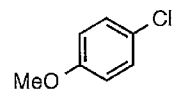
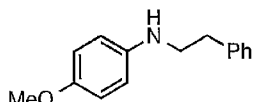
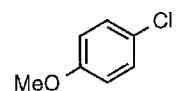
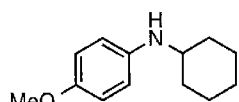
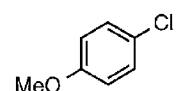
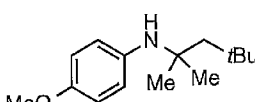


[0106] ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン3とNi(cod)₂から系中で調製した固定化触媒を用いて、Buchwald-Hartwigアミノ化反応における塩化アリール類および第一級アミン類の基質適用範囲の検討を行い、表7に示すカップリング生成物を得た。塩化アリール類として、ベンゼン環のパラ位に電子供与基または電子求引基を有している化合物も適用可能である（実験番号39, 40）。本触媒系は、反応点周りの立体障害に対する許容性にも優れている（実験番号41, 42）。第一級または第二級アルキル基が置換したアミン類では、反応が効率良く進行し、対応するカップリング生成物を与えた（実験番号43, 44）。第三級アルキル基を有するアミンに対しては、塩基としてリチウムtert-ブトキシドを用いて反応を実施すると、良好な収率で目的生成物が得られた（実験番号45）。

[0107]

[表7]

表7：ニッケル触媒Buchwald-Hartwig アミノ化反応における基質適用

実験番号	塩化アリール	第一級アミン	カップリング生成物	単離収率 (%)
39		$\text{H}_2\text{N}-n\text{C}_8\text{H}_{17}$		69
40		$\text{H}_2\text{N}-n\text{C}_8\text{H}_{17}$		90
41 ¹⁾		$\text{H}_2\text{N}-n\text{C}_8\text{H}_{17}$		90
42 ¹⁾		$\text{H}_2\text{N}-n\text{C}_8\text{H}_{17}$		92
43		$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$		94
44		H_2N -cyclohexyl		94
45 ²⁾		H_2N -2-methyl-2-butyl		70

反応条件：塩化アリール (0.25 mmol)、第一級アミン (0.375 mmol)、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0.0025 mmol, 1 mol%)、**3** (0.00375 mmol, 1.5 mol%)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (0.375 mmol)、トルエン (1 mL)、80 °C、20 時間。1) 120 °C、24 時間。
2) $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0.005 mmol, 2 mol%)、**3** (0.0075 mmol, 3 mol%)、リチウム *tert*-ブトキシド (0.375 mmol)、トルエン (0.5 mL)、120 °C、20 時間。

[0108] 実験番号39: N,N-ジメチル-N-オクチルベンゼン-1,4-ジアミンの化合物データ:

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.28–1.38 (m, 10H), 1.59 (quint, J = 7.6 Hz, 2H), 2.81 (s, 6H), 3.05 (broad s, 2H), 3.15 (broad s, 1H), 6.61 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 8.0 Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.10, 22.64, 27.21, 29.26, 29.43, 29.75, 31.82, 42.35, 45.11, 114.22, 115.98, 141.21, 143.95.

HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, 248.22470; found, 248.22509.

[0109] 実験番号40: 4-(オクチルアミノ)-ベンゾニトリルの化合物データ:

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 1.28–1.39 (m, 10H), 1.62 (quint, J = 7.2 Hz, 2H), 3.13 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 4.22 (broad s, 1H), 6.54 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 6.8 Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.04, 22.59, 26.97, 29.08, 29.16, 29.25, 31.73, 43.16, 98.14, 111.95, 120.57, 133.63, 151.41.

EI-MS (m/z): 230 ($[\text{M}]^+$).

[0110] 実験番号41: 2,4,6-トリメトキシ-N-オクチルアミンの化合物データ:

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 1.27–1.35 (m, 10H), 1.49 (quint, J = 7.6 Hz, 2H), 3.05 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.43 (broad s, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.83 (s, 6H), 6.15 (s, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.03, 22.61, 27.02, 29.25, 29.42, 30.51, 31.80, 48.05, 55.46, 55.79, 91.39, 121.08, 152.15, 154.57.

HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}$, 296.22202; found, 296.22220.

[0111] 実験番号42: 2,6-ジイソプロピル-N-オクチルアニリンの化合物データ:

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.89 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 1.23–1.40 (m, 22H), 1.63 (quint, J = 6.8 Hz, 2H), 2.84–2.90 (m, 3H), 3.26 (septet, J = 6.8 Hz, 2H), 7.02–7.10 (m, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.10, 22.65, 24.26, 27.22, 27.64, 29.28, 29.51, 31.03, 31.84, 52.11, 123.46, 142.22, 143.69.

HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}$, 290.28423; found, 290.28420.

[0112] 実験番号43: 4-メトキシ-N-フェネチルアニリンの化合物データ:

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.90 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.35 (t + broad s, J = 6.8 Hz, 2H+1H), 3.74 (s, 3H), 6.58 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.20–7.33 (m, 5H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 35.52, 45.97, 55.73, 114.32, 114.84, 126.33, 128.53, 128.74, 139.35, 142.16, 152.10.

EI-MS (m/z): 227 ($[\text{M}]^+$).

[0113] 実験番号44: N-シクロヘキシル-4-メトキシアニリンの化合物データ:

^1H NMR (CDCl_3): δ 1.06–1.40 (m, 5H), 1.62–1.67 (m, 1H), 1.72–1.77 (m, 2H), 2.02–2.06 (m, 2H), 3.12–3.19 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 6.57 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.76 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 25.04, 25.94, 33.59, 52.72, 55.76, 114.75, 114.84, 141.57, 151.77.

EI-MS (m/z): 205 ($[\text{M}]^+$).

[0114] 実験番号45: 4-メトキシ-N-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-アニリンの化合物データ:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.03 (s, 9H), 1.29 (s, 6H), 1.61 (s, 2H), 3.07 (broad s, 1H), 3.75 (s, 3H), 6.71–6.76 (m, 4H).

^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ 30.09, 31.73, 54.32, 55.54, 55.75, 114.15, 121.10, 140.06, 153.35.

HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}$, 236.20089; found, 236.20118.

[0115] コバルト触媒によるアルケン類のヒドロホウ素化反応:

アルケン類のヒドロホウ素化反応は、合成中間体として広く利用されているアルキルボロン酸誘導体を得る有用な手法である。これまでにロジウムやイリジウムなどの貴金属類が触媒として用いられてきたが、近年ではより安価で豊富なベースメタル触媒の利用が求められている。2014年にHuangらは、光学活性イミノピリジン-オキサゾリン型三座配位子を有するコバルト錯体触媒がアルケン類の不斉ヒドロホウ素化反応に有効であることを報告した（参考文献；Huang, Z. et al. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15501.）。本発明者は、ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンを有するコバルト錯体触媒が、添加剤として触媒量の水素化トリエチルホウ素ナトリウム存在下、アルケン類のヒドロホウ素化反応に有効であることを見いだした。発明者らの先行発明であるポリスチレン三点架橋トリアリールホスフィン5や1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）ベンゼンでは反応はほとんど進行しないことから、ビスホスフィンの固定化による触媒活性の向上は明らかである。

[0116] 窒素雰囲気下、10 mLのねじ口試験管に磁気攪拌子、配位子 (0.003 mmol) およびヨウ化コバルト (0.002 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (0.4 mL) を加え、室温下5分間攪拌した。その後、水素化トリエチルホウ素ナトリウム (10 μ L, 1 M THF溶液, 0.01 mmol) を加え、さらに室温下10分間攪拌した。 α -メチルスチレン (0.2 mmol) とピナコールボラン (0.24 mmol) を順次加え、テフロン (登録商標) 製パッキン付キャップで試験管を閉じ、25°Cで16時間攪拌した。目的のヒドロホウ素化生成物である (2-フェニルプロピル) ボロン酸ピナコールエステルの収率は、1,1,2,2-テトラクロロエタンを内部標準とする¹H NMR測定により算出した。配位子効果の結果を表8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 = 95 : 5) により精製し、カップリング生成物を単離した。実験番号47 : 収量31.0 mg、収率63%

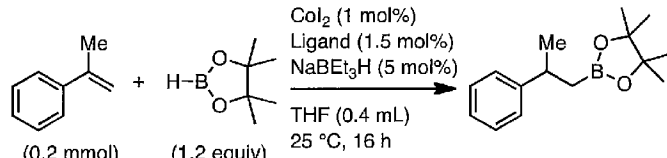
[0117] (2-フェニルプロピル) ボロン酸ピナコールエステルの化合物データ :

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.12-1.17 (m, 14H), 1.26 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 2.97-3.06 (m, 1H), 7.11-7.15 (m, 1H), 7.23-7.30 (m, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 21.21 (br), 24.65, 24.72, 24.87, 35.76, 82.92, 125.63, 126.57, 128.12, 149.17.

[0118] [表8]

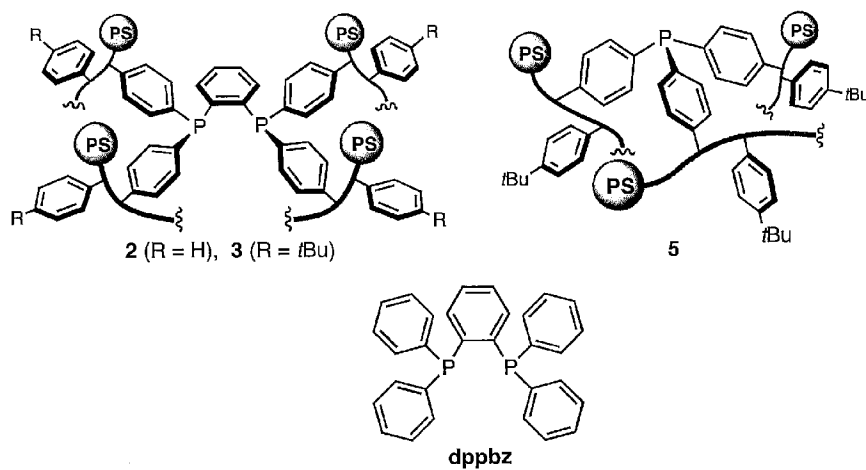
表8 : コバルト触媒によるアルケン類のヒドロホウ素化反応における配位子効果

		
実験番号	配位子	¹ H NMR 収率 (%)
46	ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 2 ([P-P] 0.15 mmol/g)	79
47	ポリスチレン四点架橋ビスホスフィン 3 ([P-P] 0.10 mmol/g)	78 (63)
48	ポリスチレン三点架橋トリアリールホスフィン 5 ([P] 0.10 mmol/g)	trace
49	1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン (dppbz)	trace

[0119] 反応条件 : α -メチルスチレン (0.2 mmol) 、ピナコールボラン (0.24 mmol

）、ヨウ化コバルト（0.002 mmol, 1 mol%）、配位子（0.003 mmol, 1.5 mol%）、水素化トリエチルホウ素ナトリウム（0.01 mmol）、テトラヒドロフラン（0.4 mL）、25℃、16時間。

[0120] [化40]



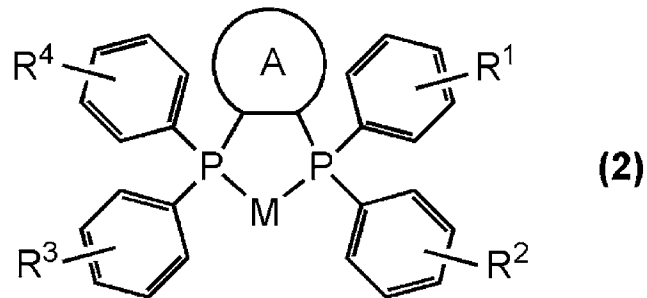
産業上の利用可能性

[0121] 本発明は、遷移金属錯体に関する技術分野において有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（2）で示される高分子遷移金属錯体。

[化1]



式（2）中、

[化2]

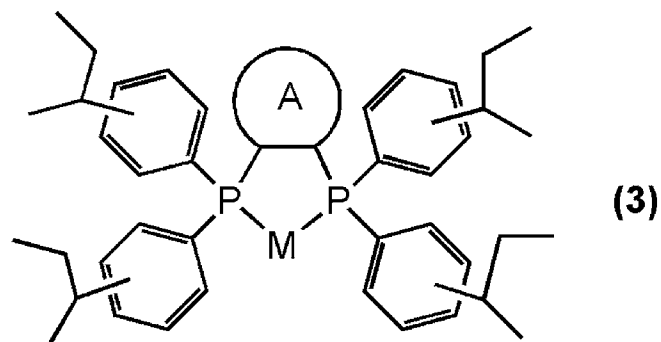


は、無置換若しくは置換基を有する芳香族炭化水素基、又は無置換若しくは置換基を有する芳香族ヘテロ炭化水素基（但し、1～3個のヘテロ原子を有し、ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる）であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖であり、

前記架橋型ポリスチレン鎖は、式（3）で示されるビスホスフィン単位を少なくとも1つ含むことができ、

[化3]



式 (3) 中、

[化4]



は、式 (2) と同義であり、

前記ポリスチレン鎖のフェニル基は無置換であるか、又は前記ポリスチレン鎖のフェニル基の少なくとも一部は置換基を有し、

Mは、配位子を有することができる遷移金属又は遷移金属イオンである。

[請求項2] 前記遷移金属又は遷移金属イオンは、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）から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属又は金属イオンである、請求項1に記載の錯体。

[請求項3] 前記芳香族炭化水素基はアリール基であり、前記芳香族ヘテロ炭化水素基はヘテロアリール基である、請求項1又は2に記載の錯体。

[請求項4] 前記芳香族炭化水素基、前記芳香族ヘテロ炭化水素基、前記ポリスチレン鎖のフェニレン基が有する置換基は、炭素数1～6のアルキル基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の錯体。

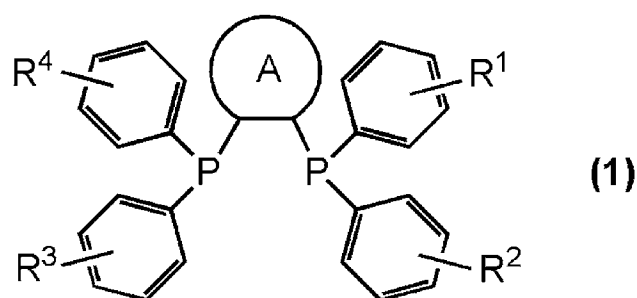
[請求項5] 一般式 (3) で示されるビスホスフィン単位および前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で示されるポリスチレン鎖中のスチレン単位の当量比は 1 : 1

0～1000の範囲である請求項1～4のいずれか1項に記載の錯体。
。

[請求項6] Mが有することができる配位子は、アルケン、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、またはシアノである請求項1～5のいずれか1項に記載の錯体。

[請求項7] 下記一般式(1)で示される高分子化合物と遷移金属Mを含有する化合物を混合して、下記式(2)で示される高分子遷移金属錯体を得る工程、を含む高分子遷移金属錯体の製造方法。

[化5]



式(1)中、

[化6]

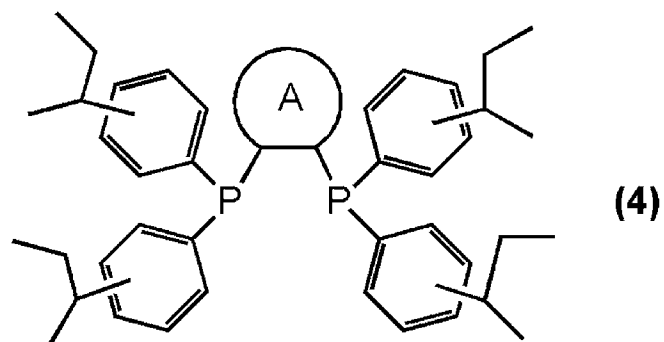


は、無置換若しくは置換基を有する芳香族炭化水素基、又は無置換若しくは置換基を有する芳香族ヘテロ炭化水素基（但し、1～3個のヘテロ原子を有し、ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる）であり、

R¹、R²、R³、R⁴は、独立に、R¹、R²、R³、R⁴がそれぞれ結合するフェニレン基と共に形成する、直鎖又は架橋型ポリスチレン鎖であり、

前記架橋型ポリスチレン鎖は、式(4)で示されるビスホスフィン単位を少なくとも1つ含むことができ、

[化7]



式(4)中、

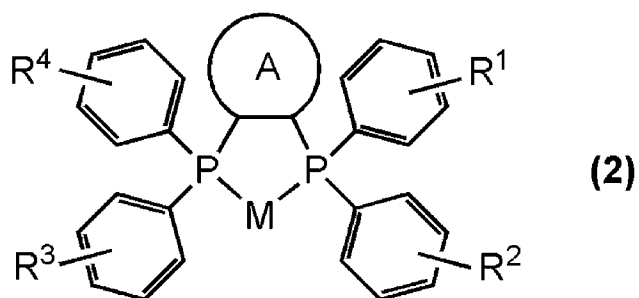
[化8]



は、式(1)と同義であり、

前記ポリスチレン鎖のフェニル基は無置換であるか、又は前記ポリスチレン鎖のフェニル基の少なくとも一部は置換基を有する。

[化9]



式中の

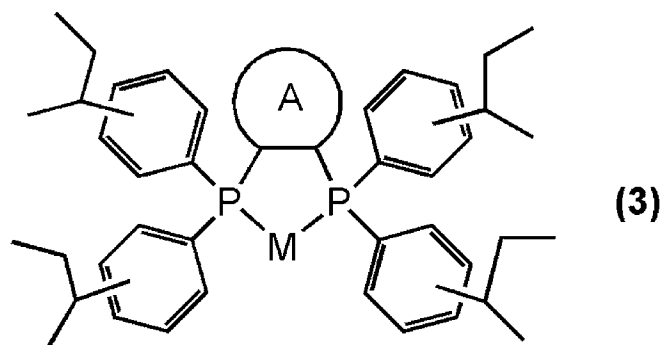
[化10]



R¹、R²、R³、R⁴の定義は、一般式(1)における定義と同じであり、但し、R¹、R²、R³、R⁴がそれぞれ結合するフェニレン基と共

に形成する、ポリスチレン鎖が少なくとも1つ含むことができるビスホスフィン単位は、式(3)で示され、

[化11]



式(3)中、

[化12]



は、式(2)と同義であり、

Mは、配位子を有することができる遷移金属又は遷移金属イオンである。

[請求項8] 前記芳香族炭化水素基はアリール基であり、前記芳香族ヘテロ炭化水素基はヘテロアリール基である請求項7に記載の製造方法。

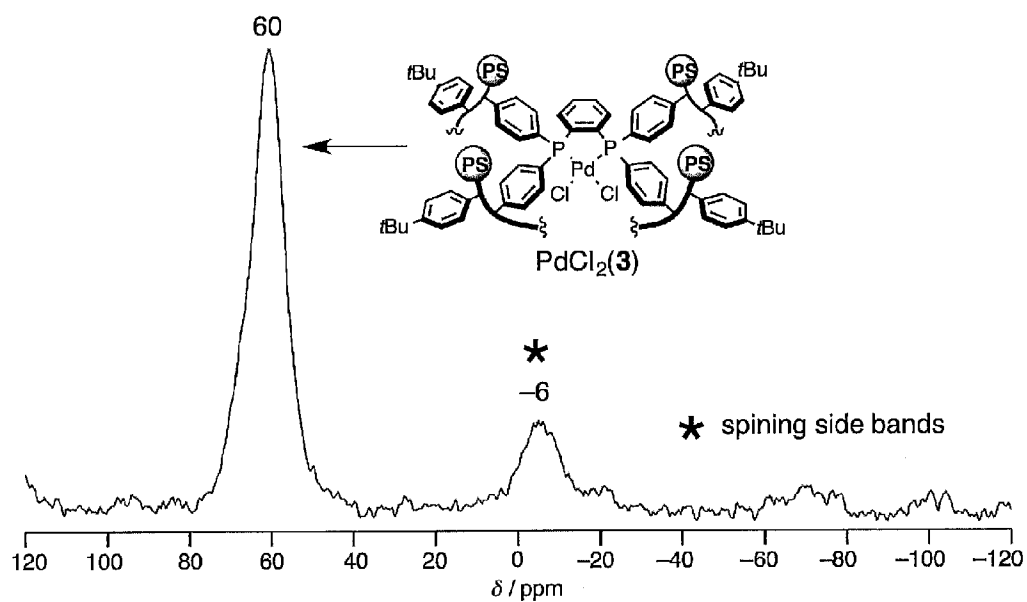
[請求項9] 前記芳香族炭化水素基、前記芳香族ヘテロ炭化水素基、前記ポリスチレン鎖のフェニレン基が有する置換基は、炭素数1～6のアルキル基である請求項7又は8に記載の製造方法。

[請求項10] 遷移金属Mを含有する化合物は、Mが有することができる配位子を含み、前記配位子は、アルケン、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、またはシアノである請求項7～9のいずれか1項に記載の製造方法。

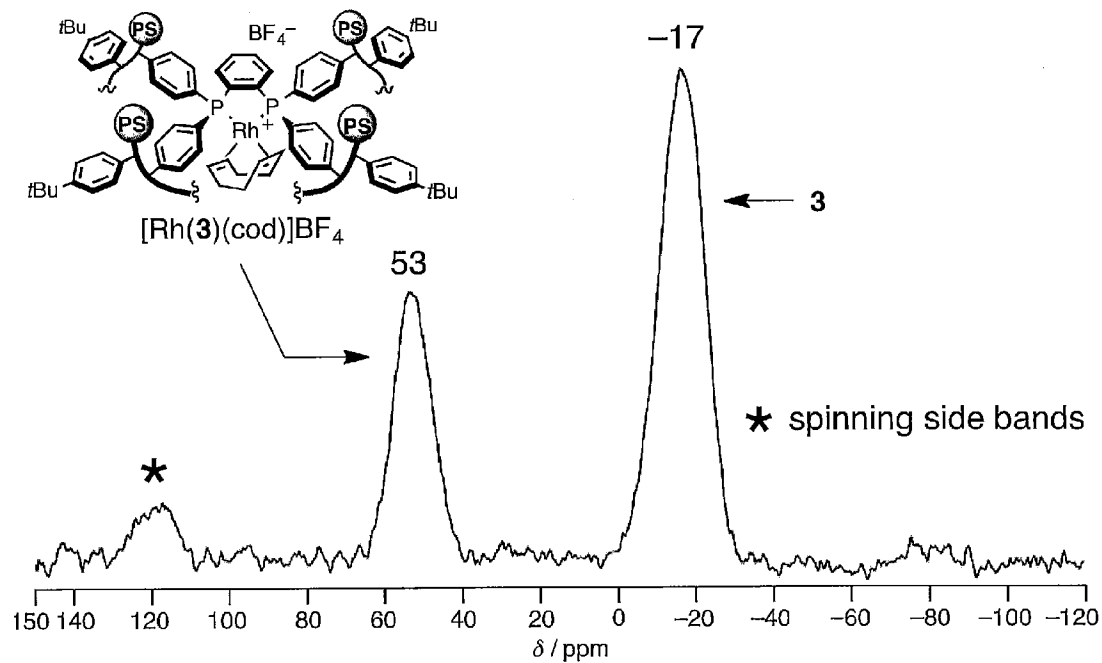
[請求項11] 請求項1～6のいずれかに記載の高分子遷移金属錯体を含む有機化合物カップリング反应用触媒。

- [請求項12] 前記有機化合物カップリング反応がC－H／C－Oカップリング反応である請求項11に記載の触媒。
- [請求項13] 前記有機化合物カップリング反応がC－Nクロスカップリング反応である請求項11に記載の触媒。
- [請求項14] 請求項1～6に記載の高分子遷移金属錯体を含むヒドロホウ素化反応用触媒。

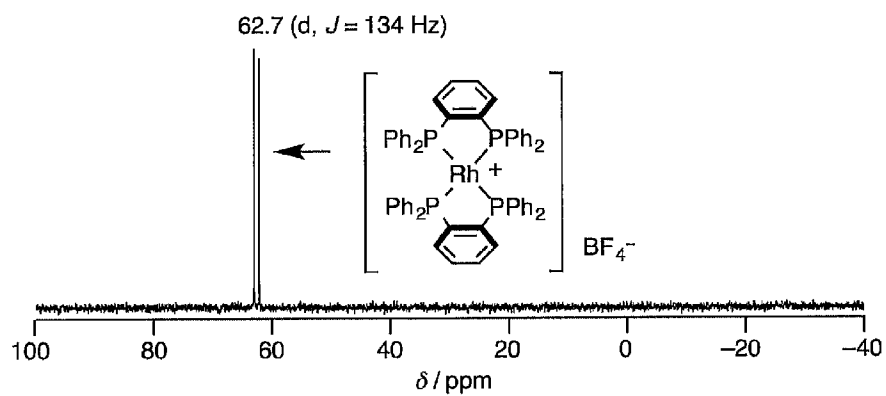
[図1]



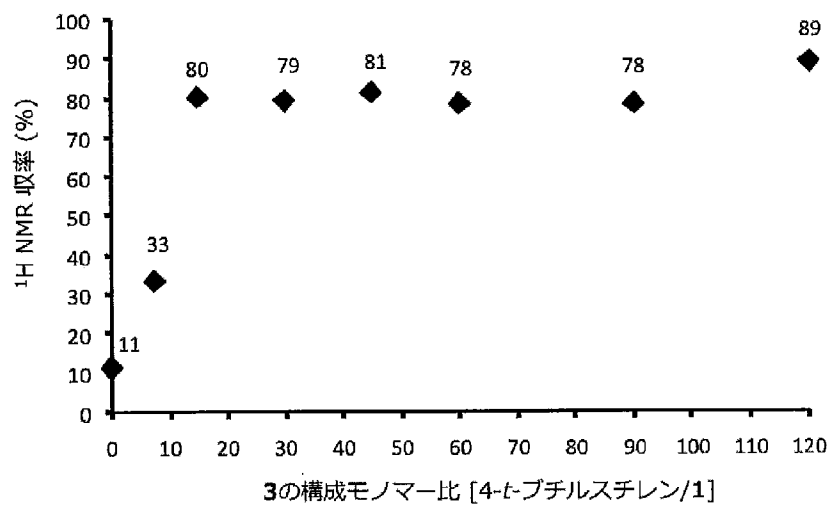
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F12/34(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C08F12/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F12/34, B01J31/24, C08F12/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/136909 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 12 September 2014 (12.09.2014), (Family: none)	1-14
A	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	1-14

☒ 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
28 March 2016 (28.03.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tomoya HARADA et al., "Design and Synthesis of Polystyrene-cross-linking Tripod Phosphines and Application to Transition Metal Catalyzed C-H and C-Cl Transformation Reactions", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2013, 93(4), page 1534	1-14
A	Hajime SHIMADA et al., "Development of Threefold Cross-Linked Amphiphilic Polymer-Phosphine Hybrids and Its Application to Pd-Catalyzed Cross-Coupling in Water", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2014, 94(4), page 1298	1-14
A	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	1-14
A	Tomoya HARADA et al., "Control of Catalytic Environment of Transition-Metal Complexes with Threefold Cross-Linked Polystyrene-Phosphine Hybrids", Banyu Sapporo Symposium, 2014, 26, page 50	1-14
A	CN 103965386 A (Zhejiang University), 06 August 2014 (06.08.2014), (Family: none)	1-14
A	Nicole M. Brunkan et al., Effect of Chiral Cavities Associated with Molecularly Imprinted Platinum Centers on the Selectivity of Ligand-Exchange Reactions at Platinum, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122(26), p.6217-6225	1-14
P,X	Tomohiro IWAI et al., "Polystyrene Yonten Kakyo Bisphosphine no Haiishi Koka ni Motozuku Nickel Shokubai no Cross Coupling Hanno", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 2015, 116, page 160	1-14
P,A	Qi Sun et al., Highly Efficient Heterogeneous Hydroformylation over Rh-Metalated Porous Organic Polymers: Synergistic Effect of High Ligand Concentration and Flexible Framework, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, p.5204-5209	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F12/34(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C08F12/06(2006.01)i

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（IPC））

Int.Cl. C08F12/34, B01J31/24, C08F12/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	W0 2014/136909 A1（国立大学法人北海道大学）2014.09.12, （ファミリーなし）	1-14
A	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	1-14

☒ 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

28.03.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	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	1-14
A	島田 肇 et al., 両親媒性高分子三点架橋型ホスフィンの合成とパラジウム触媒による水中クロスカップリング反応への応用, 日本化学会講演予稿集, 2014, 94(4), p.1298	1-14
A	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	1-14
A	原田 友哉 et al., ポリスチレン三点架橋ホスフィンによる遷移金属錯体触媒の反応場制御, 万有札幌シンポジウム, 2014, 26, p.50	1-14
A	CN 103965386 A (浙江大学) 2014.08.06, (ファミリーなし)	1-14
A	Nicole M. Brunkan et al., Effect of Chiral Cavities Associated with Molecularly Imprinted Platinum Centers on the Selectivity of Ligand-Exchange Reactions at Platinum, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122(26), p.6217-6225	1-14
P, X	岩井 智弘 et al., ポリスチレン四点架橋ビスホスフィンの配位子効果に基づくニッケル触媒のクロスカップリング反応, 触媒討論会 討論会A予稿集, 2015, 116, p.160	1-14
P, A	Qi Sun et al., Highly Efficient Heterogeneous Hydroformylation over Rh-Metalated Porous Organic Polymers: Synergistic Effect of High Ligand Concentration and Flexible Framework, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, p.5204-5209	1-14