

2019年度 修士論文

ニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を用いたノルボル
ネン誘導体の重合

Polymerization of Norbornene Derivatives Using Nickel /
Phosphine-Sulfonate Catalysts

指導教員

杉本 隆一 教授

高知県公立大学法人高知工科大学大学院
工学研究科基盤工学専攻
化学コース

1225094

小松 健人

はじめに

本論文は、2018年4月から2020年3月まで、高知県公立大学法人高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻化学コース、杉本研究室において、著者が行った研究について記したものである。

目次

第1章 序論

- 1-1. ポリオレフィン
- 1-2. ポリノルボルネン
- 1-3. 後周期遷移金属錯体
- 1-4. ホスフィン-スルホナート触媒

第2章 研究目的

第3章 本論

- 3-1. 配位子の合成
- 3-2. Ni の合成
- 3-3. ノルボルネンの単独重合及びノルボルネンとノルボルネン誘導体の共重合
- 3-4. ノルボルネンとノルボルネン誘導体の直接共重合によるポリノルボルネンの熱物性評価

第4章 結論

第4章 実験の部

- 5-1. 機器・測定条件
- 5-2. 配位子の原料の合成
- 5-3. 配位子の合成
- 5-4. トリルピリジン錯体の合成
- 5-5. Ni(cod)錯体の調整
- 5-6. モノマーの合成

第6章 参考文献

謝辞

第1章

1-1. ポリオレフィン

ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィンは高い機械強度、衝撃耐性、薬品耐性や、耐候性など、様々な特性を持っており、洗浄びんや食品用タッパー、自動車のバンパーなど我々の身の回りにある製品に利用されている。

ポリオレフィンの合成法は二種類に大別される。

(1)ラジカル重合法...モノマーにラジカル開始剤を用いて重合する方法。

(2)配位重合法...モノマーに金属触媒を用いて付加重合する方法。

(1) のラジカル重合法は、オレフィンの重合においては低密度ポリエチレンおよびエチレン

と極性モノマーの共重合体を工業的に製造するために用いられている。しかし、工業的に行なわれているエチレンのラジカル重合でも高温、高圧条件による重合を行う必要があるため、反応中に発生したポリオレフィンが熱により分解を引き起こして、それらの再結合により、側鎖が枝分かれした構造となり、耐熱性などの物性が低下してしまうという問題がある。またプロピレンなどの α -オレフィンの重合では二重結合にラジカルが反応して生成するアリルラジカルの安定性により、ポリマーを得ることは非常に困難である。さらに位置選択性制御ができないため、得られるポリオレフィンはアタクチック構造となる。

(2)の配位重合法は、チーグラール・ナッタ触媒やメタロセン触媒 (Figure 1) などの金属触媒を用いた重合方法である。この方法を用いると、高分子量のポリマーを比較的容易に得ることができる。また、ポリプロピレンにおいては、イソタクチックポリプロピレンや、シンジオタクチックポリプロピレン等 (Figure 2) の立体規則性を制御したポリマーも得られる。

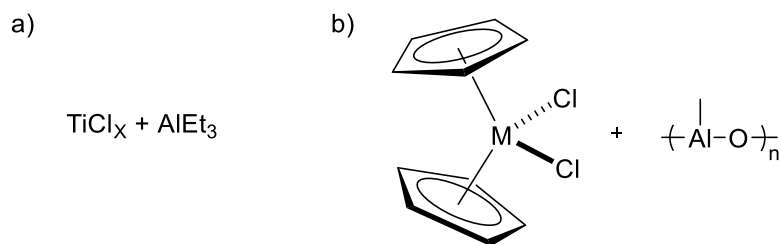


Figure 1. a) チーグラール・ナッタ触媒 b)メタロセン触媒

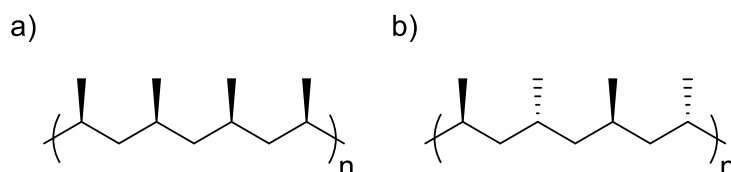
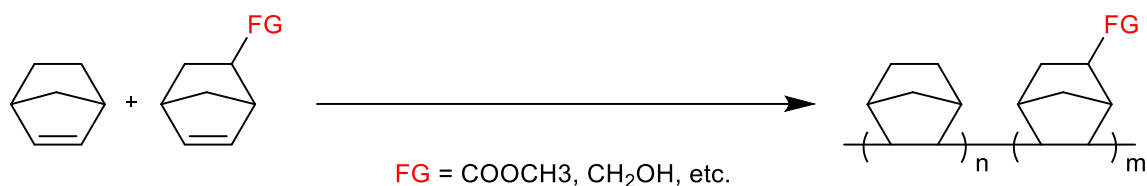
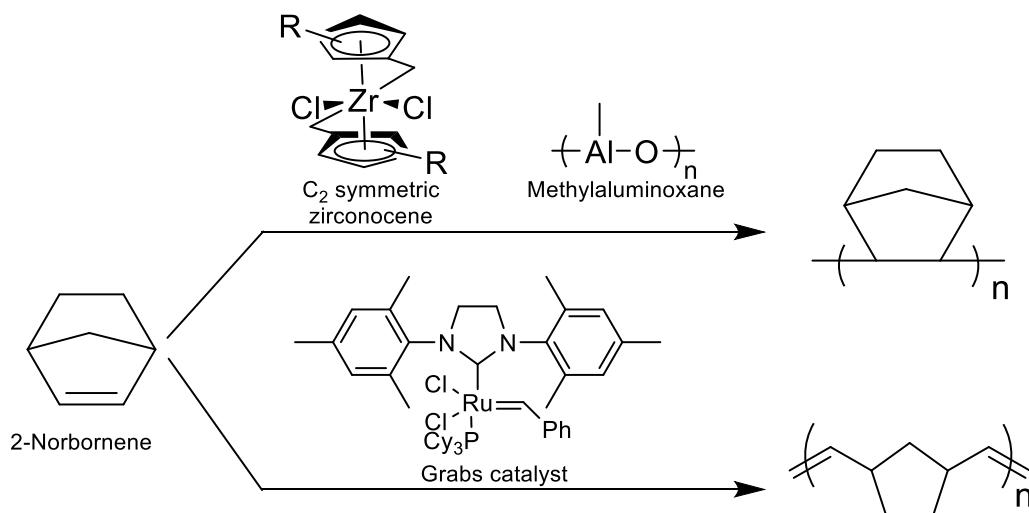


Figure 2. a) イソタクチックポリプロピレン b) シンジオタクチックポリプロピレン

1-2. ポリノルボルネン

ポリノルボルネンは、グラブス触媒を用いた開環メタセシス重合によって開環重合体を、チーグラー系やジルコノセン/MAO触媒を用いて重合することで付加重合体を得ることができる (Scheme 1)。前者の開環重合体は構造内に二重結合を含むため、エラストマーのような性質を有していることから、防音材やエンジンマウントなどに利用されている。後者の付加重合体は高い透明性や低複屈折性、低誘電率などといった性質から、光学材料や絶縁体への応用が期待されている。しかし、構造内に極性基を有していないことから、接着性や着色性に乏しいことや、加熱した際にガラス転移点を迎える前に熱分解が起こってしまうことから、熱加工性が悪いという課題も存在する。これらの課題を解決する為には、ノルボルネン (NB) と極性基などの官能基を有するノルボルネン誘導体 (NBD) と共重合させることが方法の一つとして挙げられる (Scheme 2)。しかし、ジルコノセン/MAO系の触媒などは極性基の被毒を受けやすい為重合が進行しない。これは、中心金属に被毒を受けやすい前周期遷移金属を用いていることや、助触媒であるアルキルアルミが極性モノマーと反応してしまうことが原因として挙げられる。



1-3. 後周期遷移金属触媒

近年、極性基による被毒を受けにくい後周期遷移金属を用いた触媒の研究が進められている。1995年に、ブルックハートらにより、パラジウムやニッケルに α -ジイミン型配位子を用いたブルックハート触媒(**Figure 3**)が発見された。この触媒を用いることで、ニッケル錯体では得られるポリエチレンの分子量が約20万に到達し、パラジウム錯体では、オレフィンと極性モノマーの共重合が進行することが見出された。この触媒の発見により、オレフィンと極性モノマーの共重合はより盛んに研究されるようになった。しかし、この触媒は、 β 水素脱離に起因するチェーンウォーキング反応が起こり、ラジカル重合と同様に、得られるポリマーは非常に分岐鎖が多くなるため耐熱性などの物性が低下してしまうという問題がある。また、極性モノマーはポリマー主鎖には入らず、分岐鎖の末端のみに存在する。

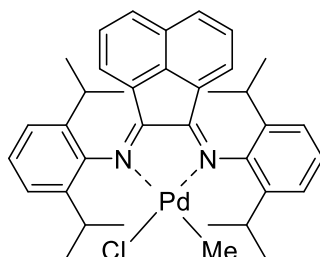
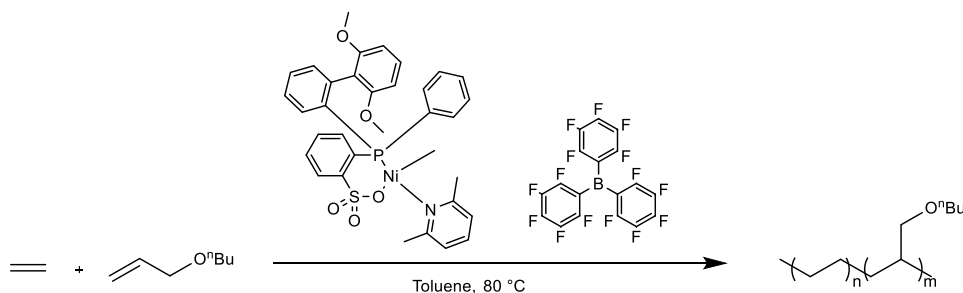


Figure 3. ブロックハート触媒

1-4. ホスフィン-スルホナート触媒

2002年に報告されたパラジウム/ホスフィン-スルホナート触媒は、分子内にホスフィン部位とスルホナート部位を有する配位子を持つパラジウム錯体である。この触媒を用いるとエチレンの単独重合およびエチレンとアクリル酸エステル共重合が進行することが分かった。また、分岐構造の極めて少ない直鎖上のポリエチレン主鎖に極性官能基が結合した構造を与えることも特徴である。近年触媒の改良によりアクリル酸エステルとの共重合のみならず様々な極性モノマーとの共重合が可能となり、課題であった分子量の向上にも成功している。さらに、中心金属にパラジウムよりも比較的安価なニッケルを用いたニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒(**Scheme 3**)も近年報告されており、エチレンと極性モノマーの共重合が可能である。



Scheme 3. ニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を用いた極性モノマーの共重合。

第2章 研究目的

序論で述べたように、チーグラール系やメタロセン系の触媒は、極性基による被毒を受けやすく、極性モノマーの単独重合やオレフィンと共重合がほとんど進行しない。そこで、極性基による被毒を比較的受けにくいニッケルを用いた後周期遷移金属錯体を合成し、ノルボルネンと極性基を有するノルボルネン誘導体の重合検討を行う。特に本研究では、ニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒に着目し、リン原子上の置換基が重合に与える影響について検討を行った。また、ニッケル/ホスフィン-スルホンアミド触媒による検討も行いニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒との比較も行った。

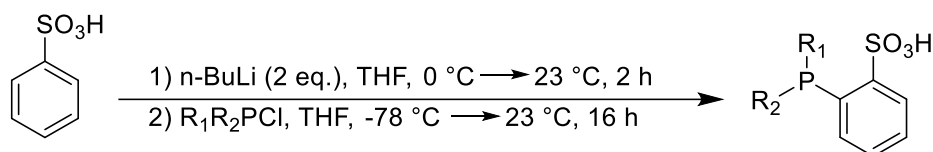
第3章 本論

3-1. 配位子の合成

3-1-1. ホスフィン-スルホナート型配位子の合成

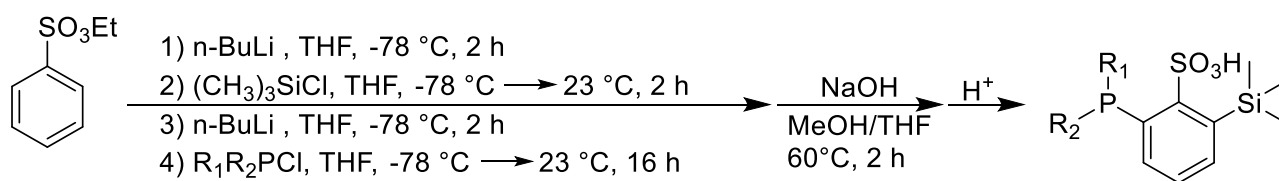
ホスフィン-スルホナートは一般的なオレフィン-極性モノマー共重合触媒の一つで、パラジウムを金属として用いた **Drent** 型とニッケルを用いた **SHOP** 型が存在する。ホスフィン-スルホナートは既知化合物、新規化合物を含め、以下の反応経路で合成することができる。

合成法 I : 最も一般的な合成法。(Scheme 4)



Scheme 4. 一般的なホスフィンスルホナート配位子の合成法。

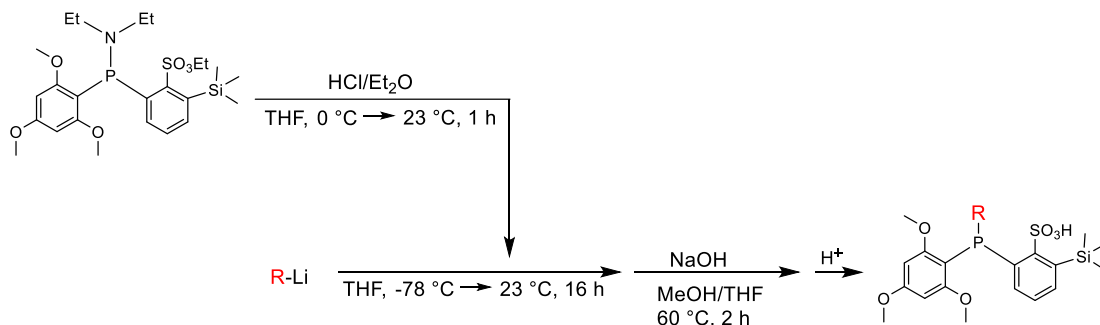
合成法 II : リン原子上にトリメトキシフェニル基などのリチオ化が優先的に進行する置換基が存在する場合でも、ベンゼンスルホン酸のオルト位にトリメチルシリル基の導入が可能である。(Scheme 5)



Scheme 5. トリメチルシリル基を導入したホスフィンスルホナート配位子の合成法。

合成法 III : リン原子上の置換基にトリメトキシフェニル基、ベンゼンスルホン酸のオルト位にトリメチルシリル基を固定した配位子を合成する際に有効な合成法。この合成法を用いることで、リン原子上にトリメトキシフェニル基と **2,6-ジフェノキシフェニル**基を同時に導入した配位子など、従来合成が困難であった配位子の合成が可能になった。(Scheme 6)

6)



Scheme 6. 新規なホスフィンスルホナート配位子の合成法。

合成したホスフィン-スルホナート型配位子を以下に示す(Figure 4)。

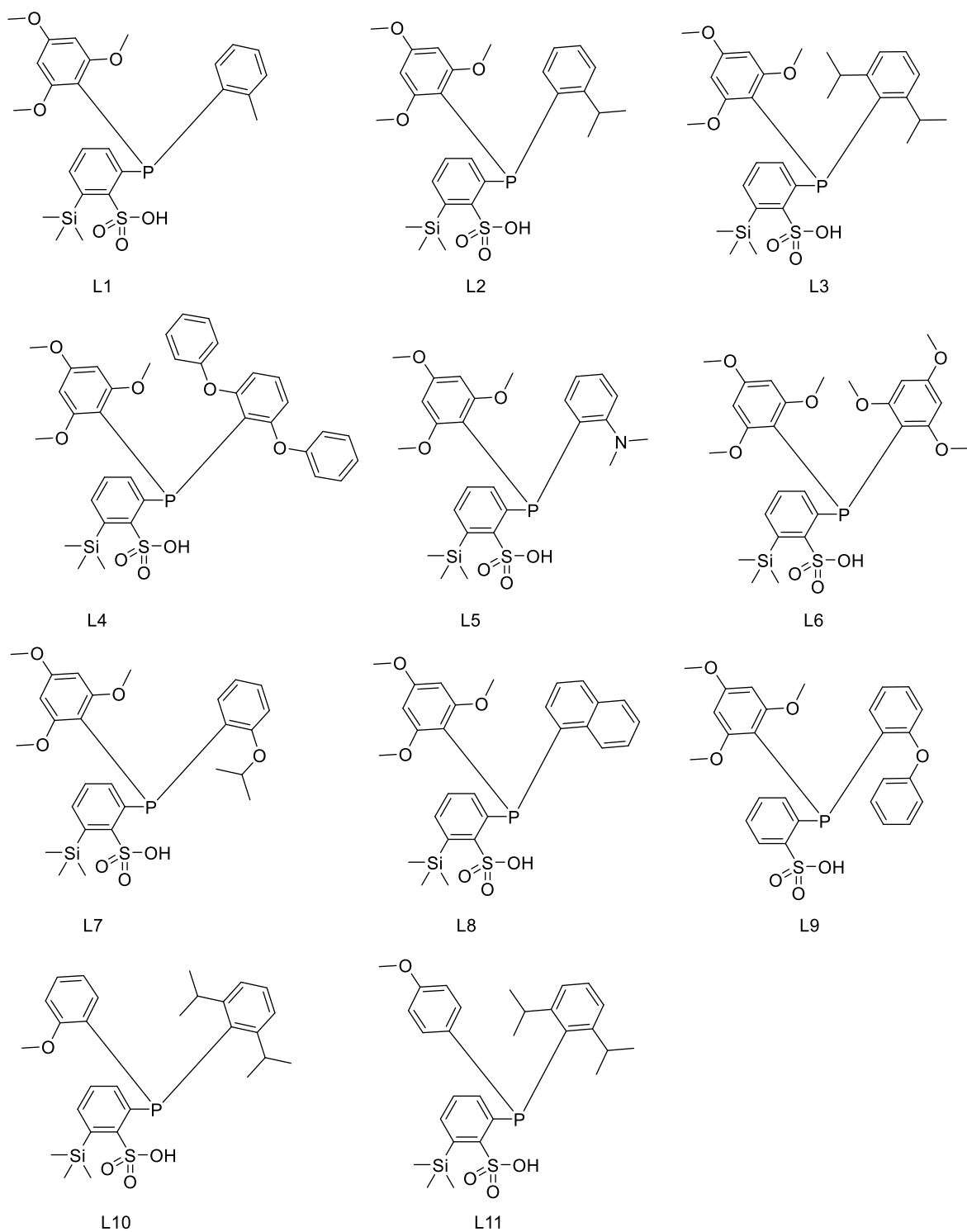
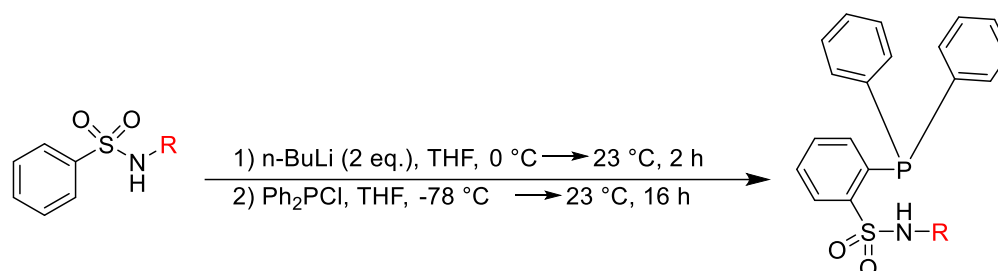


Figure 4. 合成したホスフィン-スルホナート型配位子

エチレンをオレフィンとして用いた重合系において、リン上の置換基の立体障害を大きくすることで、 β 水素脱離が抑制され、得られるポリマーの分子量、触媒活性が向上することが文献に記載されている。このことから、今回合成した新規な配位子は、リン原子上の置換基にクミル基等、立体障害の大きいものを触媒性能の向上を目的に導入した。また、リン原子上の置換基の電子供与性を高めることで、錯体の中心金属の電子密度を高め、触媒活性や極性モノマー挿入量が向上することが分かった。このことから、トリメトキシフェニル基を最も電子供与性の高い置換基として導入した。さらに、立体障害と電子供与性を合わせ持つ、2,6-ジフェノキシフェニル基(L4)や2-ジメチルアミノフェニル基(L5)などをリン原子上に導入し、更なる触媒の機能向上を目指した。

3-1-2. ホスフィン-スルホンアミド型配位子の合成

合成法



Scheme 7. ホスフィン-スルホンアミド型配位子の合成法。

合成したホスフィン-スルホンアミド型配位子を以下に示す(Figure 5)。

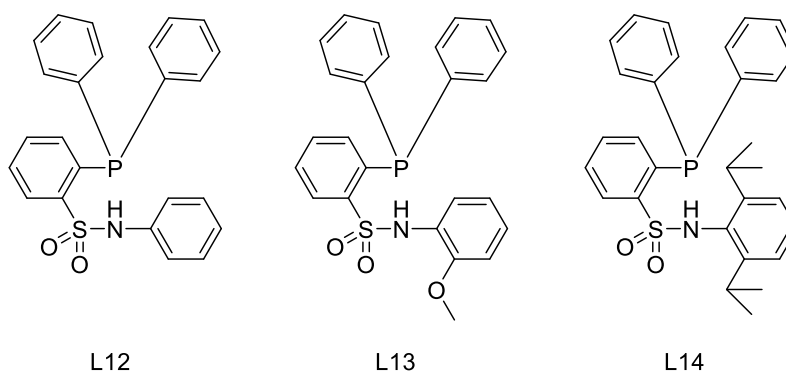


Figure 5. 合成したホスフィン-スルホンアミド型配位子。

エチレンの重合においてホスフィン-スルホンアミド型配位子を用いた Pd 触媒では、 β 水素脱離が優位に進行するため、4 量体から 8 量体程度の低分子量体しか得られない。しかし、ノルボルネンはエチレンなどのオレフィンとは異なり β -水素脱離が起こらないモノマーとして知られている。ノルボルネンの挿入反応はエクソ面で起こっており、新しく生成した結合はシスの位置関係を有している。この時、 β_1 の炭素に結合した水素は位置的要因、 β_2 の炭素に結合した水素は熱力学的な要因から脱離が起こらない(Figure 6)。よって、 β 水素脱離が起こらないノルボルネンの重合においてはホスフィンスルホンアミド配位子を用いた触媒系でも重合の進行が十分に期待できる。

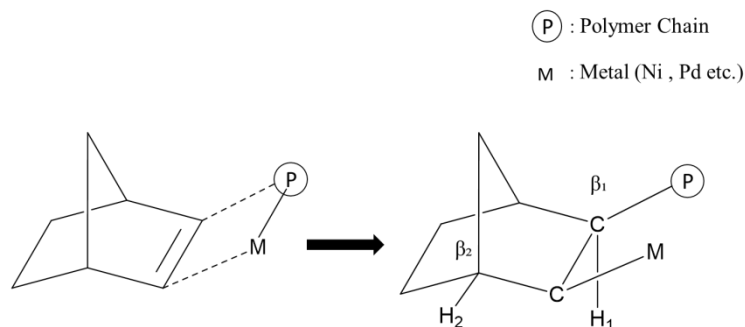
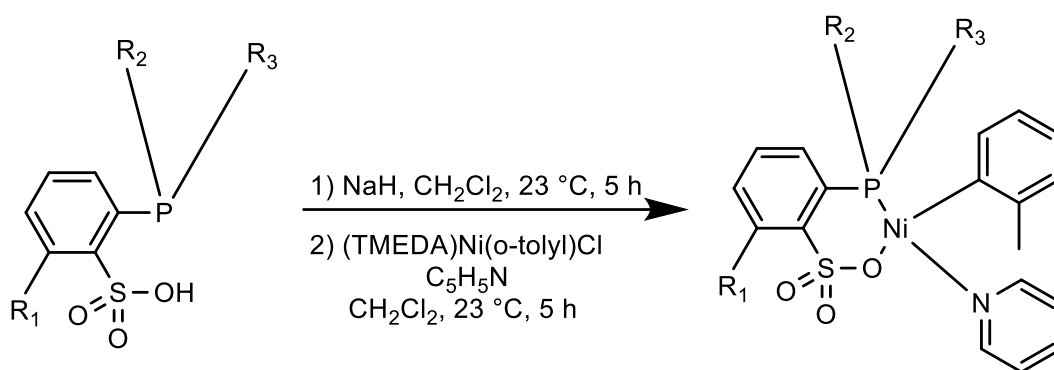


Figure 6. ポリノルボルネンの成長反応。

3-2. ニッケル錯体の合成

3-2-1. トリルピリジン錯体の合成

ニッケルにトリル基及び、ピリジンが結合した錯体であり空気中で安定である。本研究では、ホスフィンスルホナート型配位子を用いて錯体の合成を行った。合成法を以下に示す (Scheme 8)。



Scheme 8. トリルピリジン錯体の合成

合成したトリルピリジン錯体を以下に示す。(Figure 7)

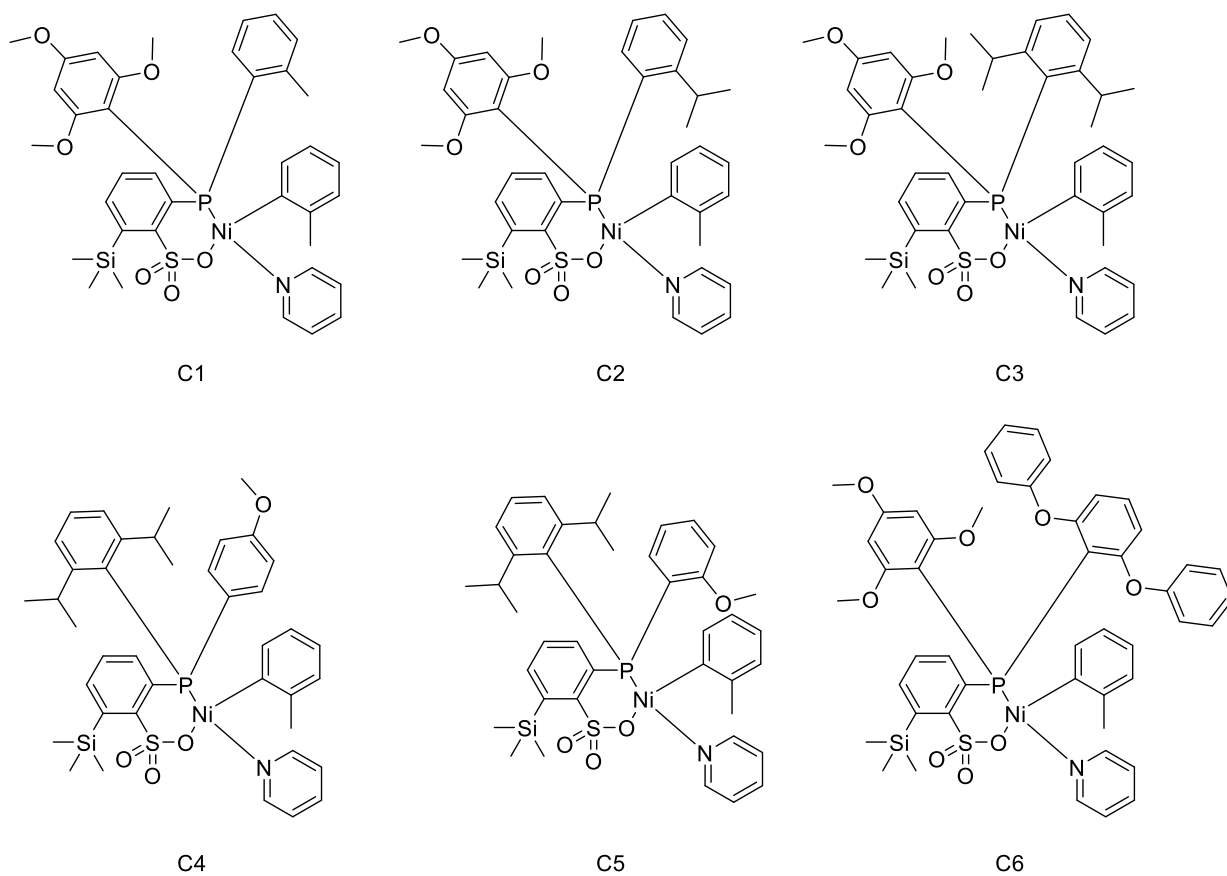
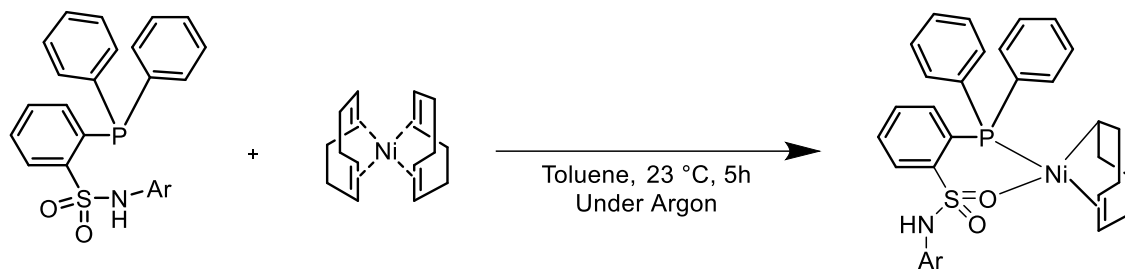


Figure 7. 合成したトリルピリジン錯体。

3-2-2. Ni(cod)₂ 錯体の調整

ホスフィンスルホンアミド型配位子に関しては、Ni(cod)₂を前駆体として用い、in situで錯体溶液を調整した。調整法、及び予想される構造を以下に示す (Scheme 9)。



Scheme 9. Ni(cod)₂ 錯体の合成。

3-3. ノルボルネンの単独重合及びノルボルネンとノルボルネン誘導体の共重合

3-3-1. ニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を用いた各種条件検討。

条件検討では触媒に **C2** をノルボルネン誘導体にはカルボン酸エステルを有するノルボルネンカルボン酸メチルを用いて、温度検討、時間検討、助触媒の量の検討を行った。

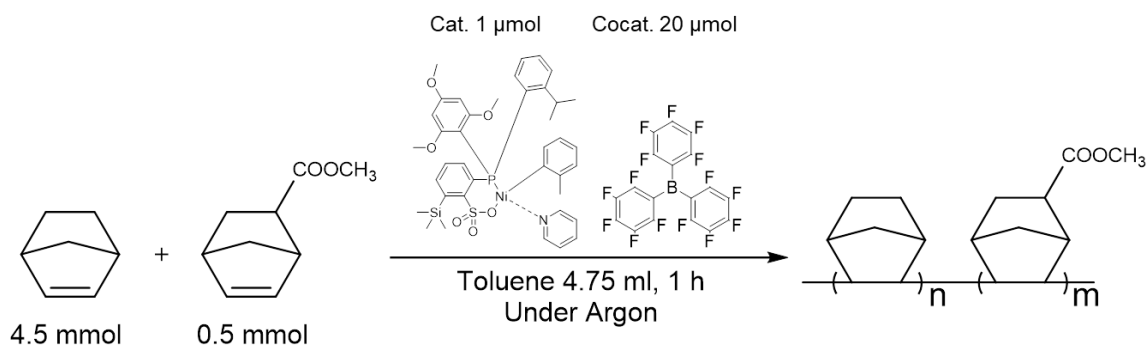


Table 1. Effect of temperature on copolymerization.

Entry	Temp. (°C)	Yield (%)	Comonomer content (%) ^a	$M_w (\times 10^4)$ ^b	M_w/M_n ^b
1	23	0	-	-	-
2	40	Trace	-	-	-
3	60	3.5	7.0	22	1.3
4	80	10	6.8	29	1.5
5	100	12	7.2	30	1.5

^a Determined by $^1\text{H NMR}$. ^b Determined by GPC in CHCl_3 at 40 °C (Using polystyrene standards).

23°Cから 100°Cの間での温度検討を行った。ノルボルネン誘導体の含有率に関しては温度による大きな変化は見られなかったが、分子量では 60°Cから 80°Cの間で 22 万から 29 万への向上がみられた。収率に関しても、温度の上昇に伴い向上がみられたが、60°Cから 80°Cの間で 3.5%から 10%と大きく向上しているのに対して、80°Cから 100°Cの間では 10%から 12%と大きな変化はみられなかった。これらの結果より、80°Cでの重合が最適であると判断し、以降の検討では、温度を 80°Cに固定し重合を行った。

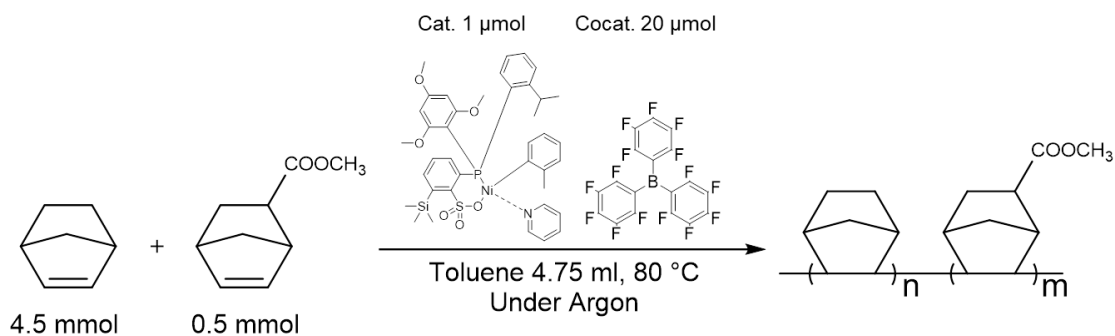


Table 2. Effect of time on copolymerization.

Entry	Time(min.)	Yield (%)
6	20	3.7
7	40	8.0
8	60	10

20分から60分の間で時間検討を行った。20分から40分の間では、収率が3.7%から8.0%と大きく向上しているのに対して、40分から60分の間では8.0%から10%と比較的大きな向上がみられなかった為、60分の重合時間で十分重合が進行していることが示唆された。

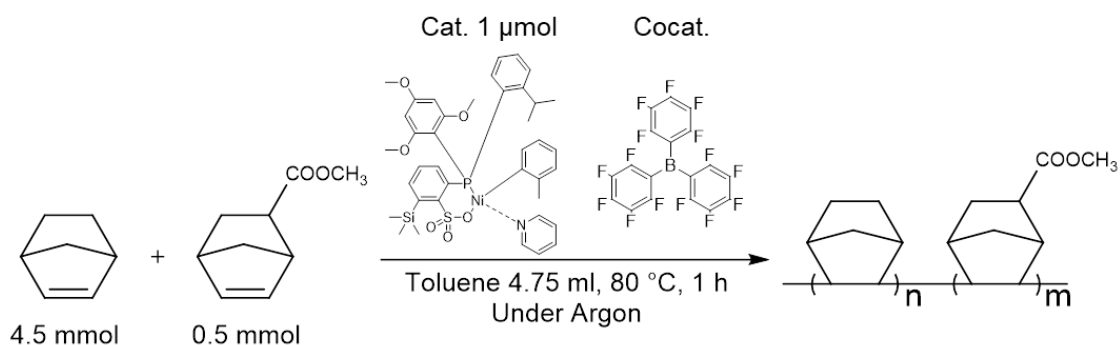


Table 3. Effect of the amount of cocatalyst on copolymerization.

Entry	Cocat. (μmol)	Yield (%)	Comonomer content (%) ^a	$M_w (\times 10^4)$ ^b	M_w/M_n ^b
9	1	0	-	-	-
10	2	Trace	-	-	-
11	3	Trace	-	-	-
12	5	0.2	-	-	-
13	10	2.0	7.1	37	1.4
14	20	10	6.8	29	1.5
15	30	18	6.8	25	1.5
16	40	28	6.8	40	1.5
17	50	33	6.9	29	1.5
18	60	31	7.1	28	1.5

^a Determined by ^1H NMR. ^b Determined by GPC in CHCl_3 at 40 °C (Using polystyrene standards).

触媒に対する助触媒の量をモル比 1 当量から 60 当量まで変化させて重合検討を行った。ノルボルネン誘導体の含有率ならびに、分子量においては助触媒の量による目立った傾向はみられなかったが、収率においては助触媒の量の増加に伴い向上がみられた。また、この結果からは、触媒に対して 40~50 当量の助触媒の量で収率が最も高くなっていることが分かる。

3-3-2. リン原子上の立体障害が重合に与える影響の検討

ノルボルネン誘導体にカルボン酸エステルを有するノルボルネンカルボン酸メチル、水酸基を有するノルボルネンメタノールを用いて重合検討を行った。

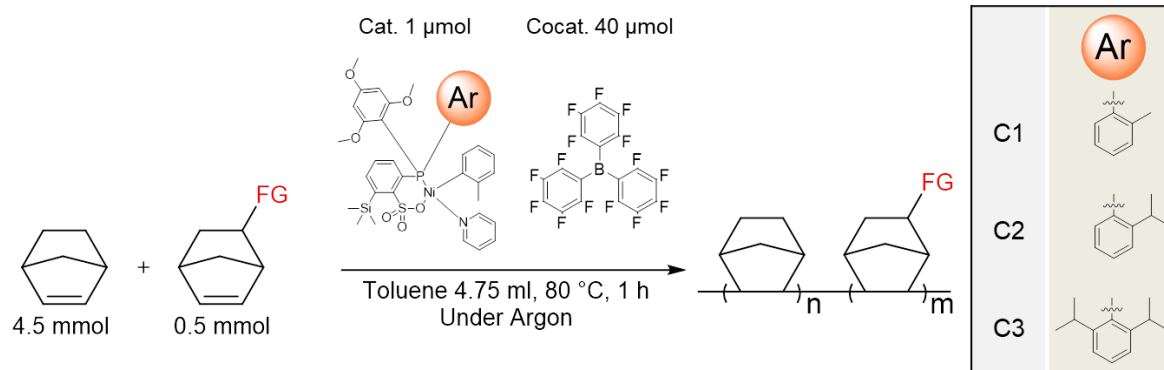


Table 4. Effect of steric hindrance on phosphorus atom on copolymerization.

Entry	Cat.	FG	Yield (%)	Comonomer content (%) ^a	$M_w (\times 10^4)^b$	M_w/M_n^b
19	C3	COOCH ₃	41	6.6	35	1.4
20	C2	COOCH ₃	28	6.8	40	1.5
21	C1	COOCH ₃	3.4	7.4	31	1.4
22	C3	CH ₂ OH	14	10	4.3	1.3
23	C2	CH ₂ OH	5.8	8.5	5.9	1.4
24	C1	CH ₂ OH	Trace	-	-	-

^a Determined by ¹H NMR. ^b Determined by GPC in CHCl₃ at 40 °C (Using polystyrene standards).

C1～C3 を用いてリン原子上の置換基の立体障害が重合に与える影響について検討を行った。ノルボルネンカルボン酸メチルの共重合に関しては、ノルボルネン誘導体の含有率、分子量に、置換基による目立った傾向はみられなかったが、立体障害が大きくなるにつれて収率の向上を確認することが出来た。ノルボルネンメタノールの共重合に関しては、ノルボルネンカルボン酸メチルの共重合と比較すると収率は下がっているものの、高極性な水酸基を含むモノマーとの共重合の進行が確認できた。置換基の影響は、ノルボルネン誘導体の含有率、分子量に目立った傾向はなく、立体障害が大きくなるにつれて収率の向上が確認された。

立体障害と収率の関係について、以下に考察を示す。

リン原子上の置換基の立体障害が大きくなることで、ポリマー鎖の成長がリン原子に対してトランス位で起こっている割合が多いと考えられ、それに対して立体障害が小さい置換基を有する触媒の場合、酸素原子に対してトランス位でポリマー鎖の成長が起こっている割合が比較的多くなっていると考えられる(Figure 8)。σ 供与性の大きい酸素原子のトランス位にある成長鎖は、トランス効果の影響で比較的中心金属から脱離が起りやすくなっており、その結果、十分にポリマー鎖が成長する前に反応が停止していることが考えられる。

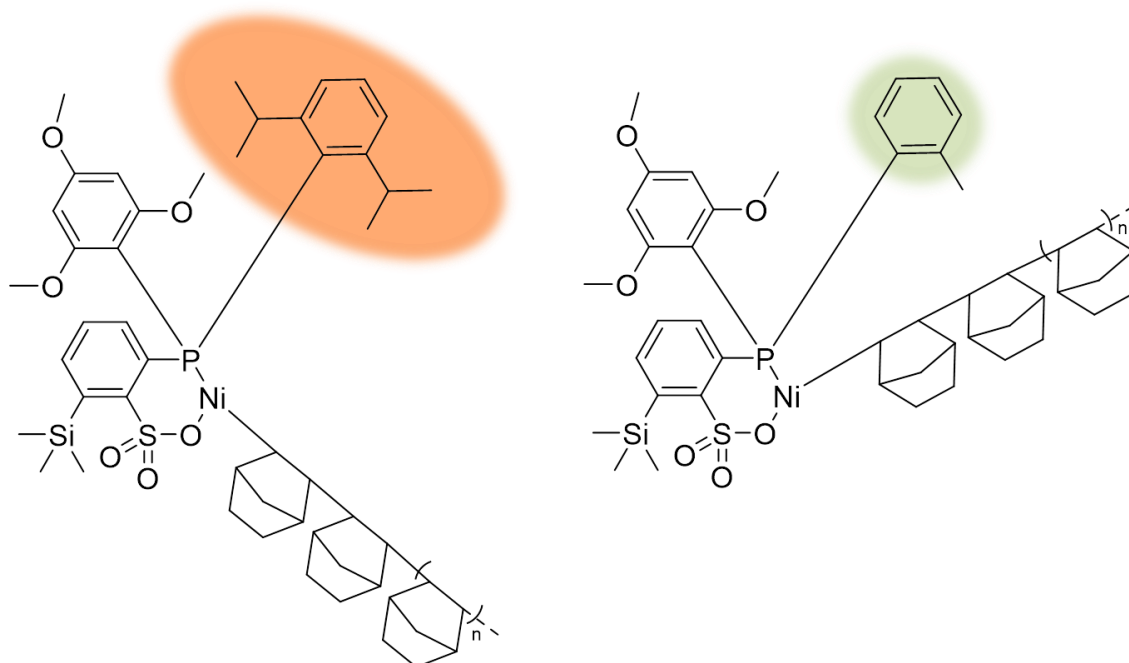


Figure 8. 考えられる置換基の立体障害と成長鎖の位置関係。

3-3-3. メトキシ基の位置が重合に与える影響の検討

立体障害の検討の結果から、リン原子上にジイソプロピルフェニル基を導入した触媒で高活性を示すことが分かった。3-3-2 の検討で用いた触媒は、電子供与基に比較的立体障害の大きいトリメトキシフェニル基を導入している為、リン原子上の置換基同士で立体的な相互作用があると考えられる。よって、その影響を明らかにする為、電子供与基に2-メトキシフェニル基と4-メトキシフェニル基を導入し、メトキシ基の位置の違いによる比較を行った。

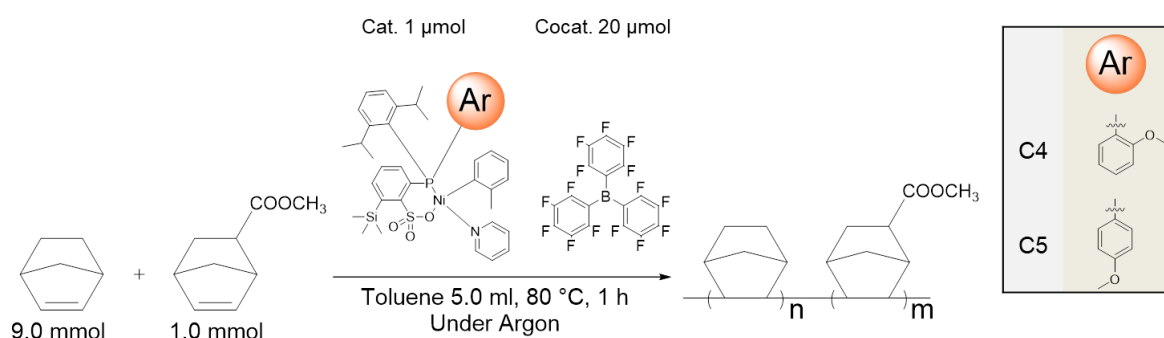


Table 5. Effect of position of methoxy group.

Entry	Cat.	Yield (%)	Comonomer content (%) ^a	M_w ($\times 10^4$) ^b	M_w/M_n ^b
25	C4	9.0	7.7	20	1.3
26	C5	11	7.2	12	1.3

^a Determined by ^1H NMR. ^b Determined by GPC in CHCl_3 at 40 °C (Using polystyrene standards).

C4~C5 を用いて重合検討を行った。分子量においては、オルト位の立体障害が小さい C4 のほうが大きくなったが、収率及びノルボルネンカルボン酸メチルの含有量に大きな変化はみられなかった。この結果より、メトキシ基の位置による触媒活性への影響はほとんどないことが示唆された。

3-3-4. ホスフィンスルホンアミド型配位子と Ni(cod)₂ を用いた触媒系での重合検討

ノルボルネン誘導体にカルボン酸エステルを有するノルボルネンカルボン酸メチル、水酸基を有するノルボルネンメタノールを用いて重合検討を行った。

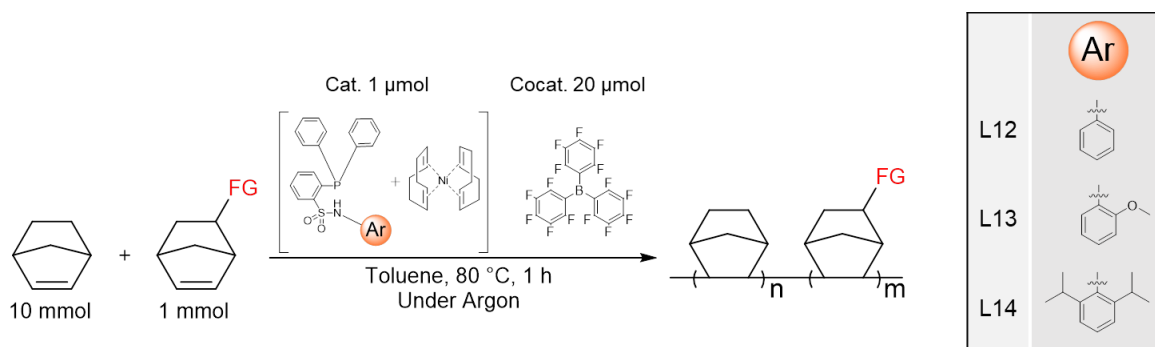


Table 6. Effect of substituents on nitrogen atom.

Entry	Cat.	FG	Yield (%)	Comonomer content (%) ^a	$M_w (\times 10^4)$ ^b	M_w/M_n ^b
27	L12	COOCH ₃	31	5.7	26	1.6
28	L13	COOCH ₃	19	7.4	30	1.7
29	L14	COOCH ₃	28	3.4	30	1.6
30	L12	CH ₂ OH	11	5.0	16	1.6
31	L13	CH ₂ OH	0.90	7.4	16	1.6
32	L14	CH ₂ OH	12	6.3	26	1.6

^a Determined by ¹H NMR. ^b Determined by GPC in CHCl₃ at 40 °C (Using polystyrene standards).

L12~L14 を用いて窒素原子上の置換基が重合に与える影響について検討を行った。ノルボルネンカルボン酸メチルの共重合に関して、収率においては、L12 と L14 では大きな変化はみられなかったが、L13 を用いた場合に著しく低くなった。分子量においては目立った傾向はみられなかった。ノルボルネン誘導体の含有率に関しては、電子供与基を有する L13 を用いた場合が最も高い結果となった。ノルボルネンメタノールの共重合に関しても、収率、ノルボルネン誘導体の含有率は同様の傾向を示した。しかし、分子量においては嵩高い置換基を有する L14 を用いた際、比較的大きくなった。

L13 を用いた際、ノルボルネン誘導体の含有率が向上した要因を、リン原子の電子密度に着目し、 ^{31}P NMR の測定を行った(Figure 9)。L12 と L13 の ^{31}P NMR スペクトルを比較すると、電子供与基である 2-メトキシフェニル基を有する L13 の方が高磁場側にピークが確認される為、よりリン原子の電子密度が高いことが分かる。この結果よりリン原子の電子密度に、窒素原子上の置換基が影響を与え、極性モノマーの含有率に変化が出ていると考えられる。

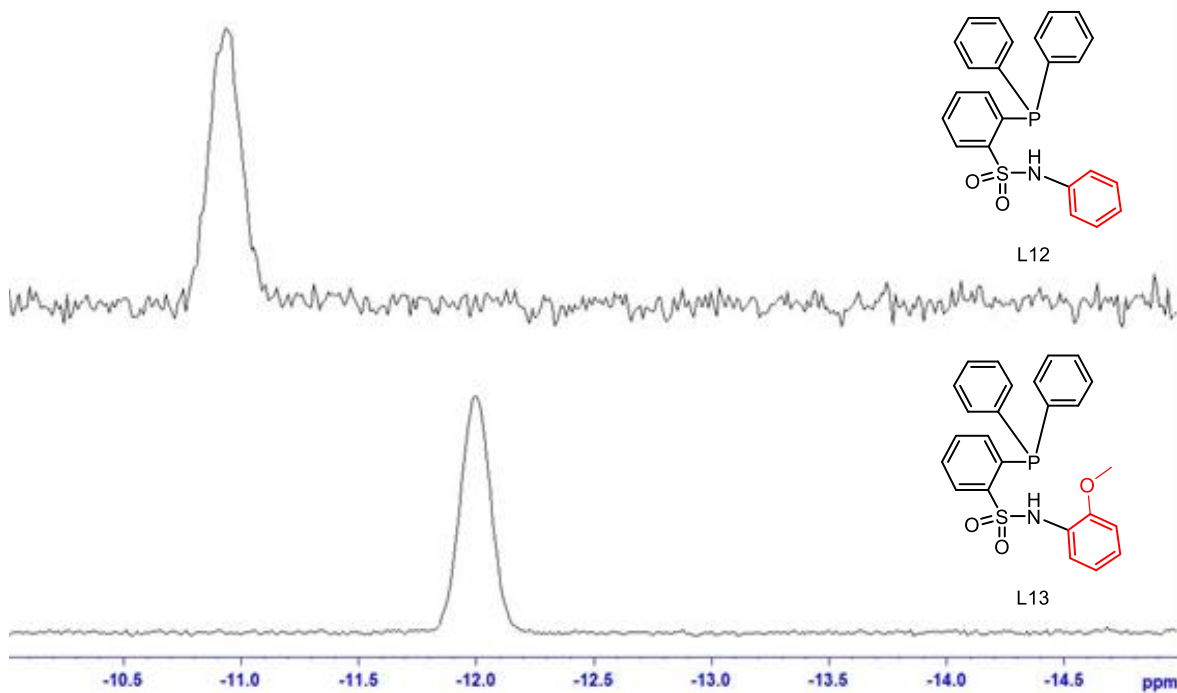


Figure 9. L12 と L13 の ^{31}P NMR (400 MHz, CHCl_3)。

得られた共重合体の ^1H NMR スペクトルを以下に示す(Figure 10)。

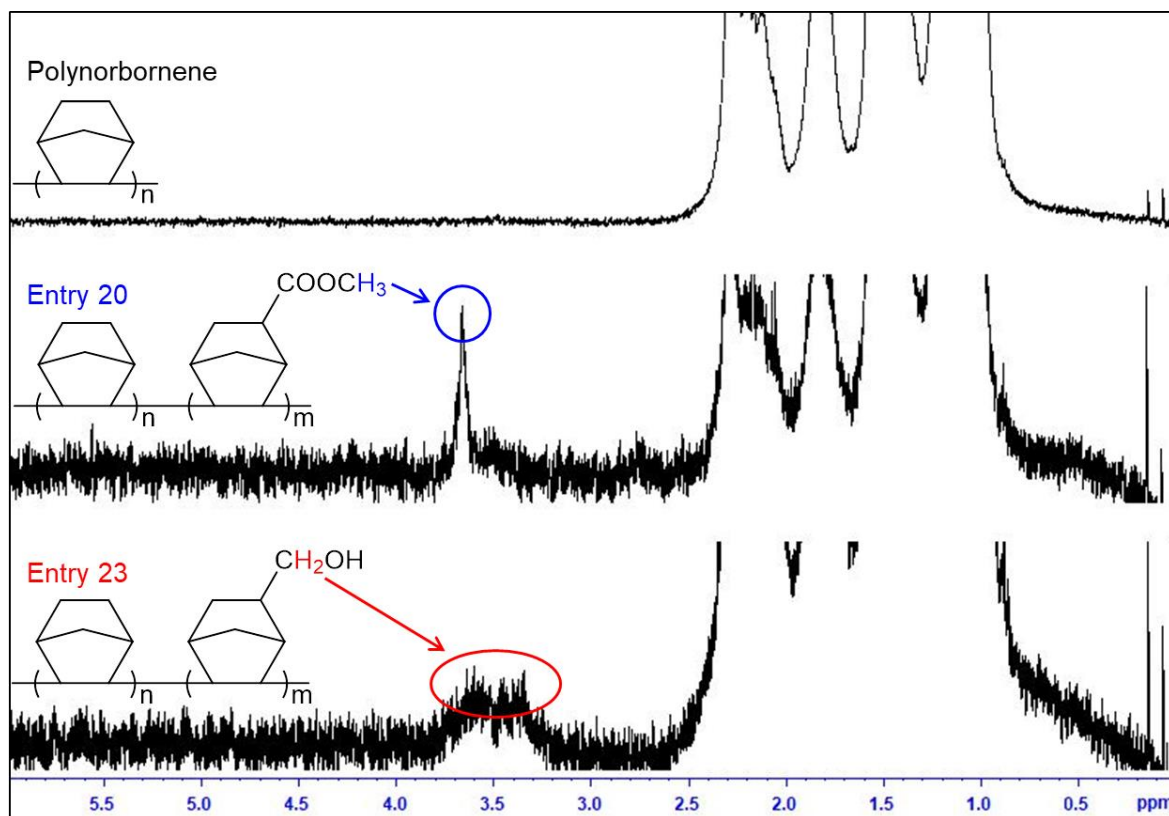


Figure 10. 各共重合体の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。

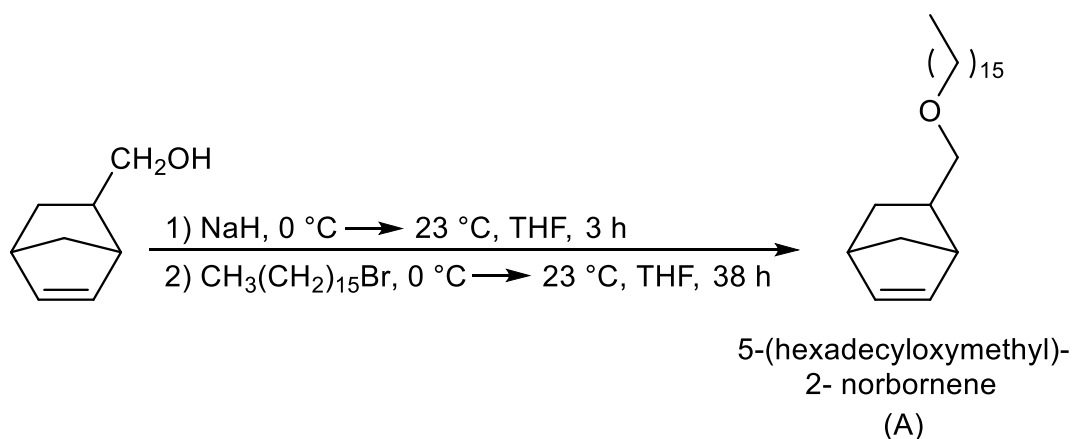
ノルボルネンカルボン酸メチルの共重合体ではメチル基のピークを確認したこと。ノルボルネンメタノールの共重合体ではメチレン基のピークが確認できたことから共重合が進行していると判断した。

3-4. ノルボルネンとノルボルネン誘導体の直接共重合によるポリノルボルネンの熱物性評価

序論でも述べたように、ポリノルボルネンは加熱した際にガラス転移点を迎える前に熱分解が起こる為、熱加工性が悪いという課題も存在する。本研究では、長鎖アルキル基を有するノルボルネン誘導体を用いて共重合体を合成し、その熱物性について評価を行った。

3-4-1. モノマーの合成

ウィリアムソンエーテル合成にて、5-ヘキサデシロキシメチル-2-ノルボルネン(以下モノマーA)の合成を行った (Scheme 9)。本研究では、高収率でポリマーを得る為に比較的触媒毒の作用が低いと考えられるノルボルネン誘導体を用いた。



Scheme 9. 5-ヘキサデシロキシメチル-2-ノルボルネンの合成法。

3-4-2. モノマーAを用いた共重合体の合成と熱物性評価

ノルボルネンとモノマーAの共重合検討では、触媒に比較的高活性を示すC3を用いた。結果を以下に示す。

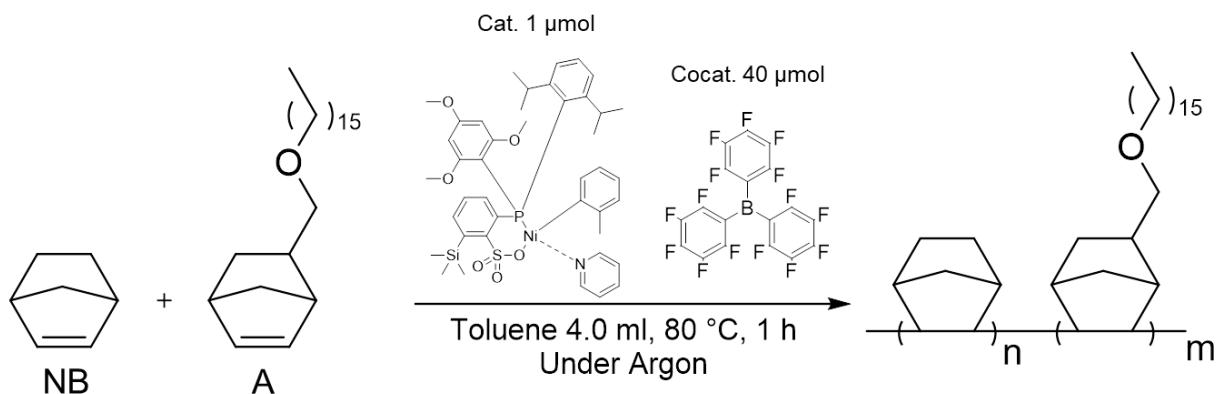


Table 6. Results of copolymerization of NB and monomer

Entry	A.		Comonomer content (%) a	Yield (%)	$M_w (\times 10^5)^b$	M_w/M_n^b
	NB(mmol)	A(mmol)				
33	4.5	0.50	11	71	13	1.7
34	4.0	1.0	19	67	11	1.8
35	3.5	1.5	27	49	8.2	1.7
36	3.0	2.0	32	42	6.7	1.6

^a Determined by $^1\text{H NMR}$. ^b Determined by GPC in CHCl_3 at 40 °C (Using polystyrene standards).

ノルボルネンとモノマーAの共重合検討を仕込み比 9 : 1~6 : 4 (モル比) で行った。比較的、高収率かつ高分子量でポリマーを得ることが出来た。また、得られた共重合体のモノマーAの含有率は、11%~32%だった。

得られた共重合体の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを以下に示す(Figure 11)。

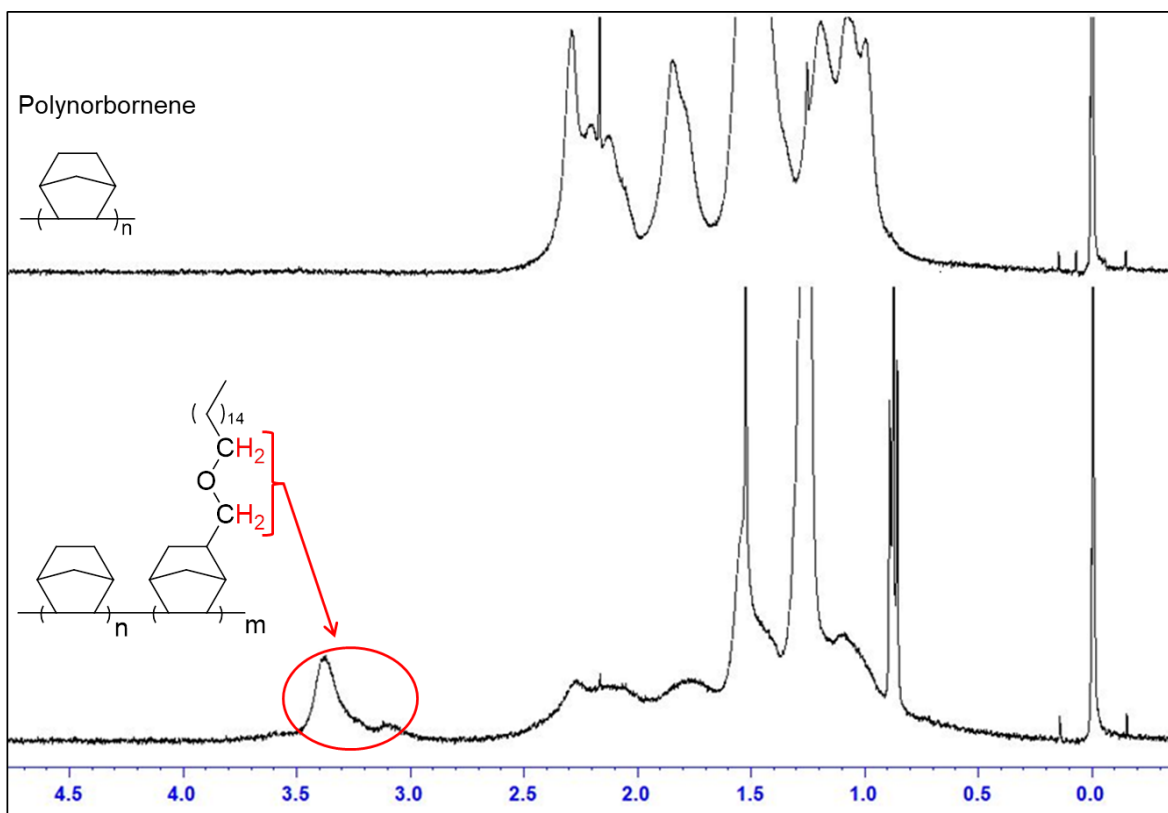


Figure 11. Entry 36 の $^1\text{H NMR}$ スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。

モノマーA の共重合体の $^1\text{H NMR}$ スペクトルから、上記ようなメチレン基のピークが確認されたため、共重合が進行していると判断した。

得られた各共重合体は、DSC 測定を行いガラス転移点を求めた。その結果を以下に示す (Figure 12)。

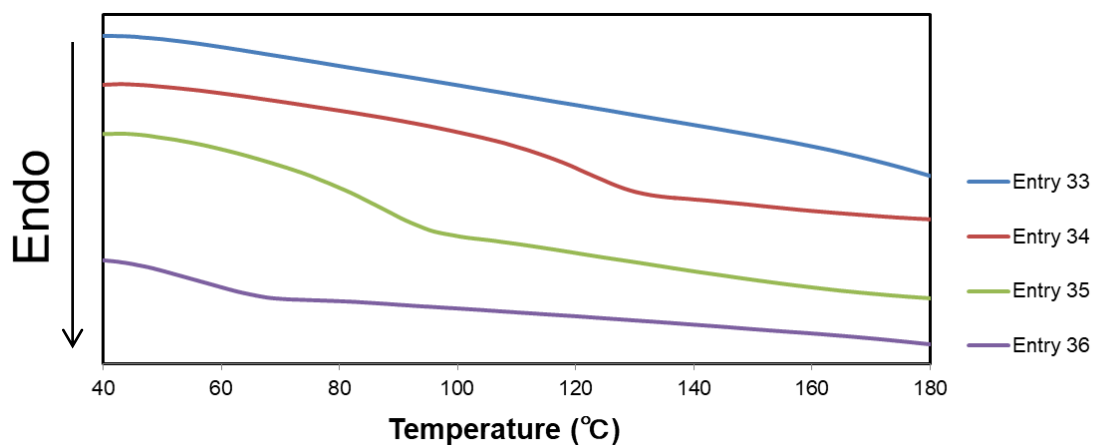


Figure 12. DSC 測定の結果 (second heating)。測定方法: 10 °C/min for three cycles using a temperature range from 25 to 200 °C. N₂ : 50 mL/min

モノマーA の含有率が最も低い Entry 33 ではこの温度範囲でのガラス転移点が確認されなかったものの、Entry 34 から Entry 36 ではガラス転移点が確認された。

モノマーA の含有率とガラス転移点の関係を以下のグラフに示す (Figure 13)。

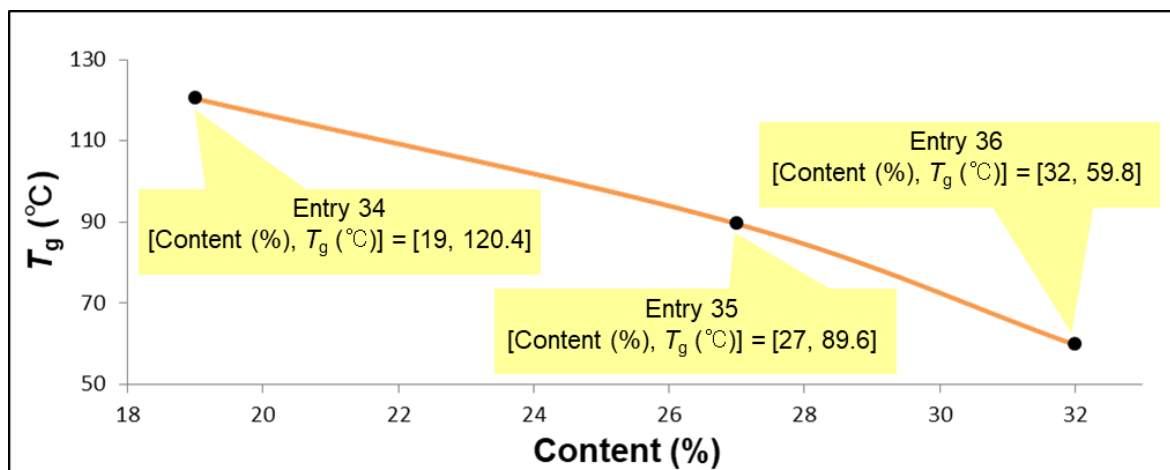


Figure 13. モノマーA の含有率とガラス転移点の関係。

グラフに記載してあるガラス転移点は、DDSC の値から変曲点を求め決定した。このグラフの範囲からは、モノマーA の含有率が 1% 増えるごとに、ガラス転移点が約 5°C ずつ減少していることが分かる。

得られた共重合体の加熱実験の結果を以下に示す(Figure 14)。

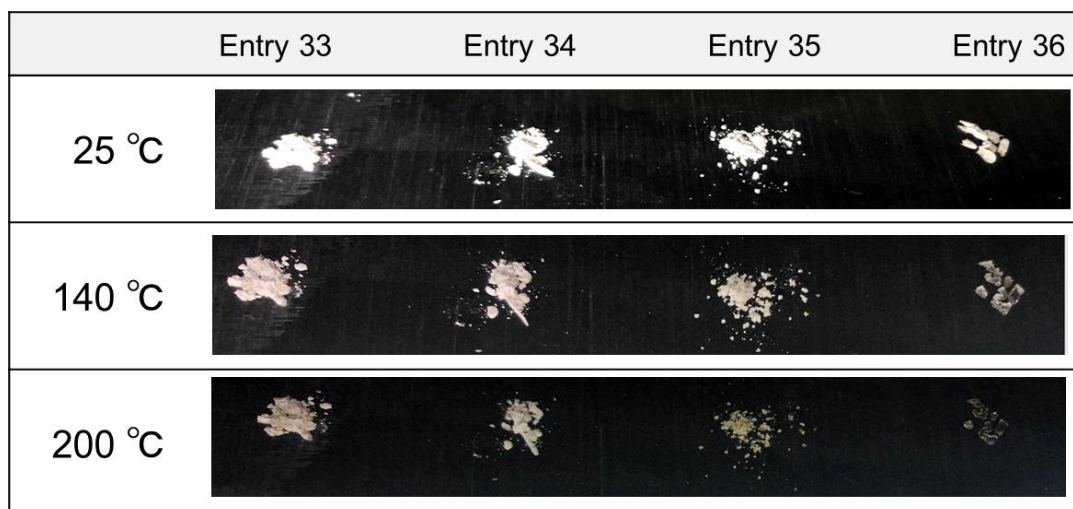


Figure 14. 各ポリマーの加熱実験の結果。

モノマーAの含有率が32%と最も高かったEntry 36のポリマーでは、140°Cでの軟化を確認した。さらに、200°Cまで昇温させると、含有率が27%のEntry 35のポリマーでも軟化を確認した。しかし、これらのポリマーでは色が黄変していること、TGAの結果より熱分解の影響が示唆された。また、140°Cで軟化したEntry 36のポリマーは、成型加工に十分な流動性を持ち、ファイバーの形成にも成功した。

Entry 35 と Entry 36 の TGA の結果を以下に示す(Figure 15)。

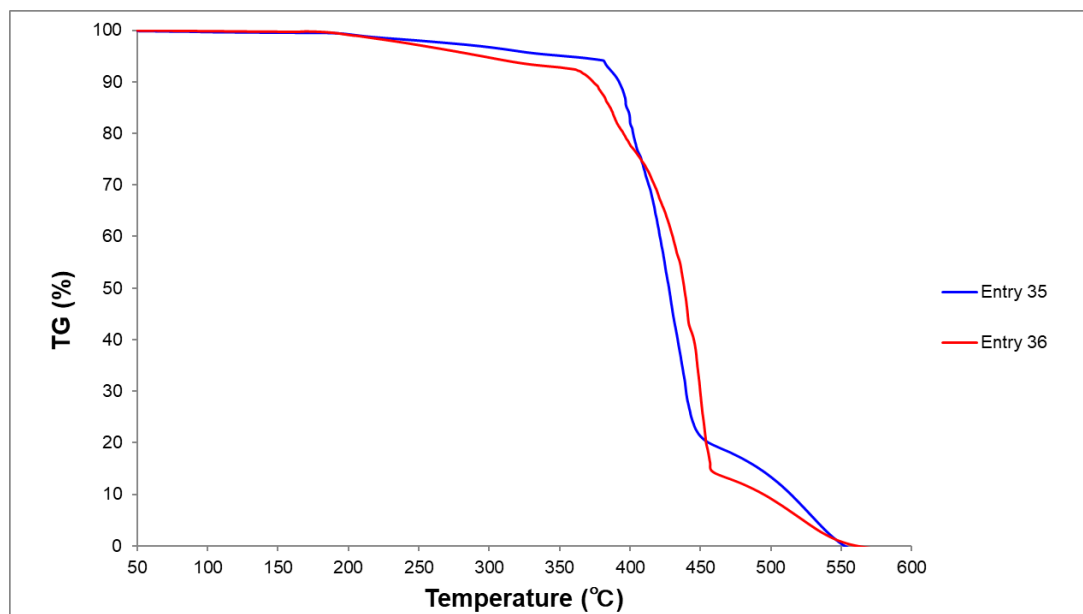


Figure 15. TGA 測定の結果。測定方法: 10 °C/min. Temperature range from 25 to 700 °C. Air : 50 mL/min.

TGA 測定の結果より、約 200°Cでの熱分解が示唆された。

第4章 結論

配位子および錯体の合成について以下にまとめる。

・ホスフィン-スルホナート型配位子、ホスフィン-スルホンアミド型配位子の合成を検討した。その結果、**11** 種類の新規ホスフィン-スルホナート型配位子、**3** 種類の新規ホスフィン-スルホンアミド配位子の合成に成功した。

・合成した配位子を用いてニッケル錯体の合成を検討した。その結果、**7** 種類のトリルピリジン錯体の合成に成功した。

合成、調製した錯体を用いてノルボルネンとノルボルネン誘導体の共重合を検討した。その結果を以下にまとめる。

・ニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を用いた重合検討では、温度 **80°C**、反応時間 **1** 時間、助触媒の量を触媒に対して **40** 当量（モル比）加えた条件が最適であることが明らかとなった。リン原子上の置換基がトリル基、クミル基、ジイソプロピルフェニル基と嵩高くなるにつれて触媒活性の向上が確認された。また、メトキシ基の位置による触媒活性への影響はほとんどないことが示唆された。

・ニッケル/ホスフィン-スルホンアミド触媒を用いた重合検討では、窒素原子上に電子供与基である **2-メトキシフェニル基**を導入した際にノルボルネン誘導体の含有率が向上した。しかし、それと同時に触媒の活性が低下した。

・ノルボルネンと **5-ヘキサデシロキシメチル-2-ノルボルネン**の共重合では、比較的高活性かつ高分子量でポリマーが得られた。得られたポリマーを **DSC** 測定を行った結果、**5-ヘキサデシロキシメチル-2-ノルボルネン**の含有率が **1%**増えるごとに、ガラス転移点が約 **5°C**ずつ減少している事を明らかにした。また、含有率が最も多かった共重合体では、**140°C**程度の温度で成型加工に十分な程度の流動性を持つことを確認した。

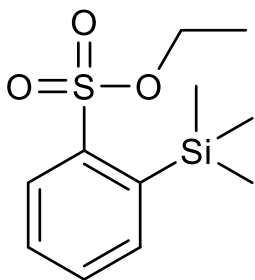
第 5 章 実験の部

5-1. 機器・測定条件

- ・反応に用いた試薬は、東京化成工業株式会社のものをそのまま用いた。
- ・反応溶媒は、超脱水、脱酸素溶媒も含め、和光純薬工業株式会社のものをを用いた。
- ・反応追跡用の薄層クロマトグラフィー(TLC)には、MERCK 社の Art.5715(シリカゲル担持ガラス板)を適当な大きさに切り、使用した。
- ・シリカゲルカラムクロマトグラフィーには、関東化学株式会社のシリカゲル 60 N (球状、中性)を用いた。
- ・重合に用いた 2-ノルボルネンは市販の脱酸素トルエンに溶解させ、2.0 M 溶液を調製して利用した。Ni(cod)₂ から調製した錯体は脱酸素トルエン中で錯形成させ、そのまま 0.002 M 溶液として利用した。
- ・¹H NMR スペクトルは、テトラメチルシランを内部標準として測定した。測定には、BRUKER Ascend TM400 を使用した。
- ・GPC は、スペクトル用クロロホルム溶媒、カラム KF-806L、KF-804L (Shodex 社製)、ポンプ日本分光 PU-2080、UV 検出器 TOSOH UV-8020、RI 検出器日本分光 RI-2031、カラムヒーターTOSHO CO-8020、PS(polystyrene) Standard を用いた。
- ・ESI-MS は、株式会社エービー・サイエックス TripleTOF TM 4600 を用いて測定した。
- ・単結晶 X 線結晶構造解析には、Rigaku の Oxford Diffraction を用いて測定した。

5-2. 配位子の原料の合成

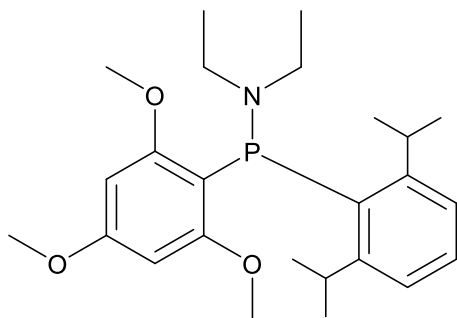
2- (トリメチルシリル) -ベンゼンスルホン酸エチル



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸エチル 100 mmol を THF 50 mL に溶解させ、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 44 mL をゆっくり滴下し、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2 時間攪拌した。 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保ったままクロロトリメチルシラン 13 mL をゆっくり滴下した。その後、 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ に昇温させ、終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え反応をクエンチし、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=9：1(v/v)でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を得た。構造の同定は¹H NMR によって行った(Figure 15)。

(収率 77%)

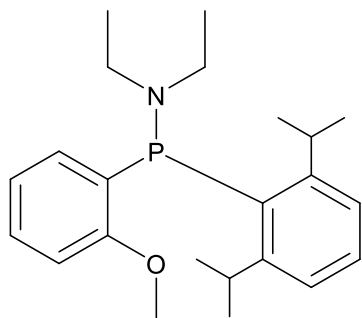
ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン



アルゴン雰囲気下、1,3,5-トリメトキシベンゼン 30 mmol を THF30 mL に溶解させ、0 °Cで 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 13 mL をゆっくり滴下し、23 °Cに昇温させ 2 時間攪拌した。その後、-78 °Cでジエチルアミノジクロロホスフィン 30 mmol をゆっくり滴下し、23 °Cに昇温させ 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に、別の容器に、アルゴン雰囲気下、マグネシウム 45 mmol とヨウ素 1 片を THF15 mL に分散させた。1-ブロモ-2,6-ジイソプロピルベンゼン 30 mmol をゆっくり滴下し、緩やかに還流させ、そのまま 23 °Cまで自然に下がるまで攪拌を続けた(反応溶液 B)。反応溶液 A を-78 °Cに冷却し、反応液 B をゆっくり滴下し、23 °Cに昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集め、硫酸マグネシウムを加えた。固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。その後、エタノールを加え加熱し、個体を完全に溶解させた後ゆっくりと冷却することで目的の白色個体を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 16)。

(収率 52%)

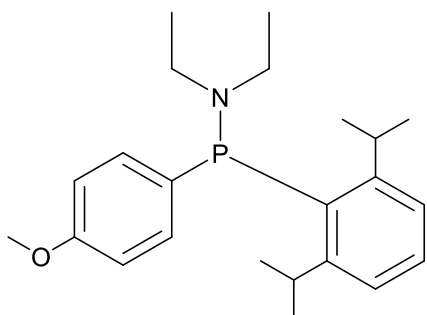
ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィン



アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノジクロロホスフィン 17 mmol を THF40 mL に溶解させた(反応溶液 A)。別の容器でアルゴン雰囲気下、マグネシウム 25 mmol とヨウ素 1 片を THF15 mL に分散させた。1-ブロモ-2,6-ジイソプロピルベンゼン 17 mmol をゆっくり滴下し、緩やかに還流させ、そのまま 23 °C まで自然に下がるまで攪拌を続けた(反応溶液 B)。その後、-78 °C で反応溶液 B を反応溶液 A にゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した(反応溶液 C)。その間に、別の容器に、アルゴン雰囲気下、マグネシウム 25 mmol とヨウ素 1 片を THF15 mL に分散させた。1-ブロモ-2-メトキシベンゼン 17 mmol をゆっくり滴下し、緩やかに還流させ、そのまま 23 °C まで自然に下がるまで攪拌を続けた(反応溶液 D)。反応溶液 C を -78 °C に冷却し、そこへ反応溶液 D をゆっくり滴下した後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集め、硫酸マグネシウムを加えた。固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた粗生成物をヘキサン:酢酸エチル=5:1(v/v) でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR によって行った(Figure 17)。

(収率 59%)

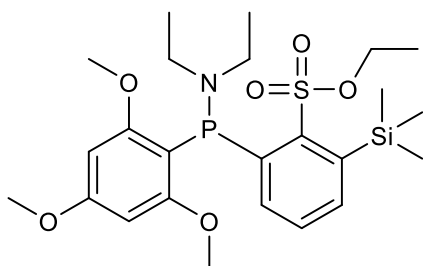
ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(4-メトキシフェニル)ホスフィン



アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノジクロロホスフィン 30 mmol を THF 40 mL に溶解させた(反応溶液 A)。別の容器でアルゴン雰囲気下、マグネシウム 45 mmol とヨウ素 1 片を THF 15 mL に分散させた。1-ブロモ-2,6-ジイソプロピルベンゼン 30 mmol をゆっくり滴下し、緩やかに還流させ、そのまま 23 °C まで自然に下がるまで攪拌を続けた(反応溶液 B)。その後、-78 °C で反応溶液 B を反応溶液 A にゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した(反応溶液 C)。その間に、別の容器に、アルゴン雰囲気下、マグネシウム 45 mmol とヨウ素 1 片を THF 15 mL に分散させた。1-ブロモ-4-メトキシベンゼン 30 mmol をゆっくり滴下し、緩やかに還流させ、そのまま 23 °C まで自然に下がるまで攪拌を続けた(反応溶液 D)。反応溶液 C を -78 °C に冷却し、そこへ反応溶液 D をゆっくり滴下した後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集め、硫酸マグネシウムを加えた。固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた粗生成物をヘキサン:酢酸エチル=5:1(v/v) でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR によって行った(Figure 18)。

(収率 32%)

2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼン
ンスルホン酸エチル

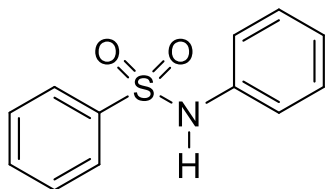


アルゴン雰囲気下で 1,3,5-トリメトキシベンゼン 11 mmol を THF 20 mL に溶解させ、0 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 5 mL をゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。その後、-78 °C に冷却し、ジエチルアミノジクロロホスフィン 1.8 ml をゆっくり滴下し 23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。

その間に、別の容器にアルゴン雰囲気化で 2-(トリメチルシリル)-ベンゼンスルホン酸エチル 11 mmol を THF, 20 mL に溶解させ、-78 °C で 2.3 M の n-BuLi ヘキサン溶液 5 mL をゆっくり滴下し、-78 °C で 2 時間攪拌した(反応溶液 B)。反応溶液 B を -78 °C に保ったまま、反応液 A をゆっくり滴下した。その後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた残渣をヘキサン: 酢酸エチル=3 : 1(v/v) でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ヘキサン中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った(Figure 19)。

(収率 48%)

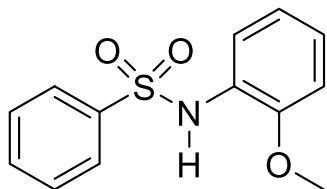
N-フェニル-ベンゼンスルホンアミド



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホニルクロリド 20 mmol をジクロロメタン 20 mL に溶解させ、ピリジンを 25 mmol 加えた。溶液を 0 °C に冷却し、アニリン 20 mmol を加えた後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし水層と有機層を分離した後、有機層を塩酸で洗浄した。その後、水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集め、硫酸マグネシウムを加えた。固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた粗生成物を酢酸エチルでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 20)。

(収率 82%)

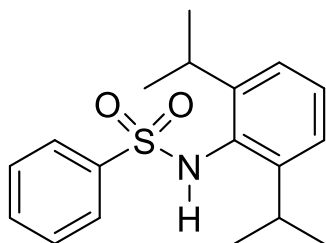
N-(2-メトキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホニルクロリド 20 mmol をジクロロメタン 20 mL に溶解させ、ピリジンを 25 mmol 加えた。溶液を 0 °C に冷却し、2-メトキシアニリン 20 mmol を加えた後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし水層と有機層を分離した後、有機層を塩酸で洗浄した。その後、水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集め、硫酸マグネシウムを加えた。固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた粗生成物をヘキサン:酢酸エチル=1:1(v/v)でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 21)。

(収率 84%)

N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド

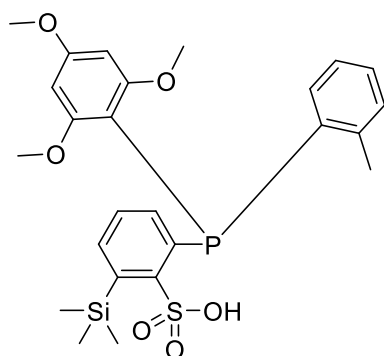


アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホニルクロリド 20 mmol をジクロロメタン 20 mL に溶解させ、ピリジンを 25 mmol 加えた。溶液を 0 °C に冷却し、2,6-ジイソプロピルアニリン 20 mmol を加えた後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし水層と有機層を分離した後、有機層を塩酸で洗浄した。その後、水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集め、硫酸マグネシウムを加えた。固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた粗生成物をヘキサンで洗浄することで目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR によって行った(Figure 22)。

(収率 74%)

5-3. 配位子の合成

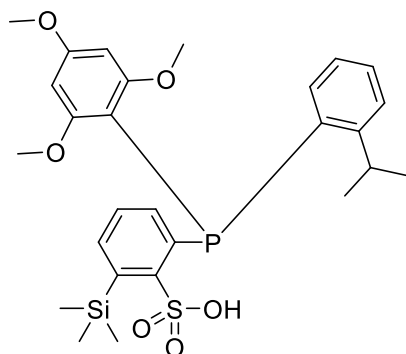
2-[(2-メチルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L1)



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸エチル 5 mmol を THF15 ml に溶解させた。-78 °C で 2.3 M の *n*-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した。クロロトリメチルシラン 5 mmol を加え 23 °C に昇温させ、1 時間攪拌した。再び -78 °C に冷却し、2.3 M の *n*-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノ-(2-メチルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン 6 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 13 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、クロロ-(2-メチルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に-78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン: 酢酸エチル=3 : 1 (v/v)を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチル中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った(Figure 23)。

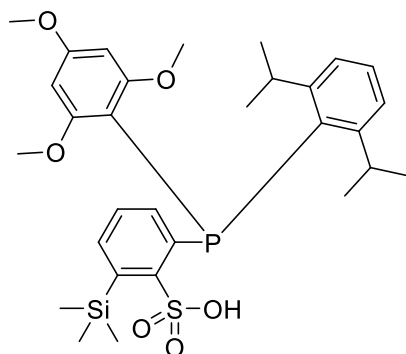
(収率 17 %)

2-[(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L2)



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸エチル 5 mmol を THF15 ml に溶解させた。-78 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した。クロロトリメチルシラン 5 mmol を加え 23 °C に昇温させ、1 時間攪拌した。再び -78 °C に冷却し、2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノ-(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン 6 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 13 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、クロロ-(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=3：1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチル中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 24)。(収率 25%)

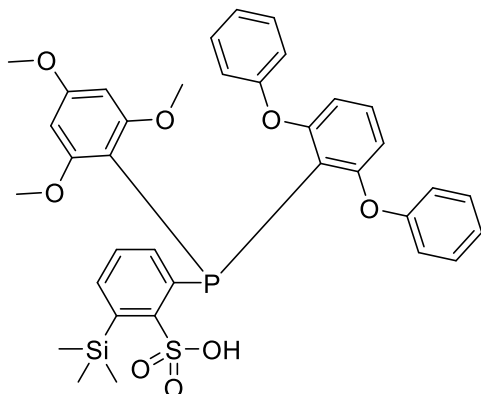
2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L3)



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸エチル 5 mmol を THF15 ml に溶解させた。-78 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した。クロロトリメチルシラン 5 mmol を加え 23 °C に昇温させ、1 時間攪拌した。再び -78 °C に冷却し、2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン 6 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 13 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 1 時間攪拌した。その後、70 °C に昇温し 1 時間還流した。温度が下がる前に速やかにガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL、ジクロロメタン 10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、クロロ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=3：1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチル中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った(Figure 25)。

(収率 10%)

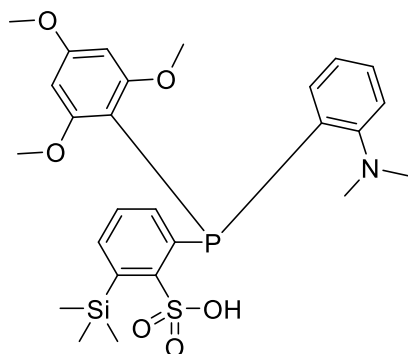
2-[(2,6-ジフェノキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L4)



アルゴン雰囲気下、1,3-ジフェノキシベンゼン 6 mmol を THF40 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.7 mL をゆっくり滴下した後、23 °C に昇温させ、2 時間攪拌した (反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気化で 2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル 6 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 15 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、2-[(クロロ-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に-78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=5：1 (v/v)を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に蒸留水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣に酢酸エチルを加え、そこへ少しずつヘキサンを加えることで固体を析出させ目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 26)。

(収率 19%)

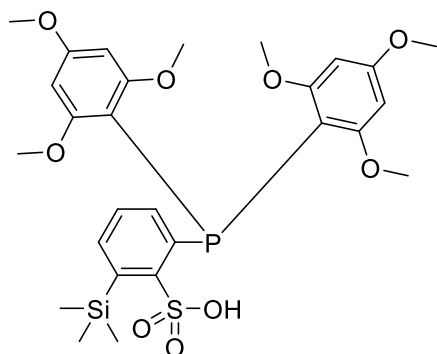
2-[(2-ジメチルアミノフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L5)



アルゴン雰囲気下、2-ブロモ-*N,N*-ジメチルアニリン 5 mmol を THF 20 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の *n*-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下した後、23 °C に昇温させ、2 時間攪拌した (反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気化で 2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル 5 mmol を THF 20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 12 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF 10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF 10 mL に再溶解させることで、2-[(クロロ-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ)-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル THF 溶液を調製した (反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に蒸留水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチル中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った (Figure 27)。

(収率 27%)

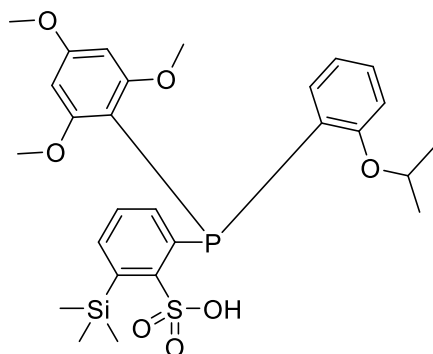
2-[(ビス 2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L6)



アルゴン雰囲気下、1,3,5-トリメトキシベンゼン 3 mmol を THF20 mL に溶解させた。0 °Cで 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 1.3 mL をゆっくり滴下した後、23 °Cに昇温させ、2 時間攪拌した (反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気化で 2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル 3 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °Cで HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 7 mL を滴下し、23 °Cに昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、2-[(クロロ-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ)-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に-78 °Cで反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °Cまで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=5：1 (v/v)を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °Cで還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に蒸留水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチル中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った(Figure 28)。

(収率 7.4 %)

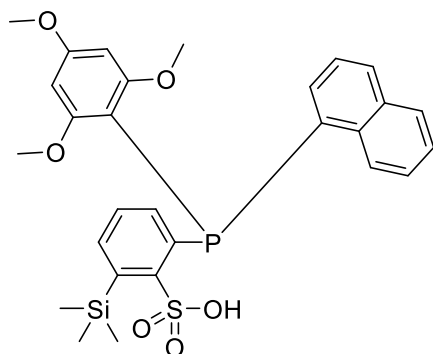
2-[(2-イソプロポキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L7)



アルゴン雰囲気下、1-ブロモ-2-イソプロポキシベンゼン 4 mmol を THF30 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 1.8 mL をゆっくり滴下した後、23 °C に昇温させ、2 時間攪拌した (反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気化で 2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル 4 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 10 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、2-[(クロロ-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル THF 溶液を調製した (反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン : 酢酸エチル = 3 : 1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に蒸留水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチル中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った (Figure 29)。

(収率 49%)

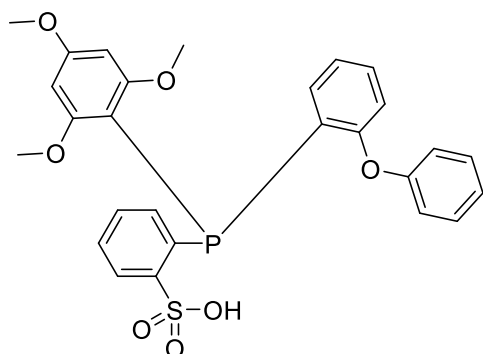
2-[(ナフチル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 (L8)



アルゴン雰囲気下、1-ブロモナフタレン 4 mmol を THF30 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 1.8 mL をゆっくり滴下した後、23 °C に昇温させ、2 時間攪拌した (反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気化で 2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル 4 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 10 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、2-[(クロロ-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ)-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチル THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=3：1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に蒸留水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチルに溶解させ、ヘキサンを加えた後、再結晶することで目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 30)。

(収率 16%)

2-[(フェノキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]ベンゼンスルホン酸
(L9)

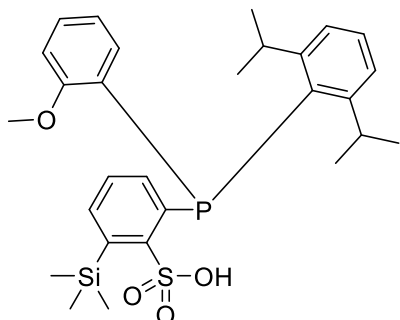


アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸 3 mmol を THF30 mL に溶解させた。

0 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.6 mL をゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気下でジエチルアミノ-(2-フェノキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン 4 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 8 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、クロロ-(2-フェノキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。蒸留水を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジエチルエーテルで洗浄し、6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。抽出した有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣にジクロロメタンを加え、そこへ少しずつヘキサンを加えることで固体を析出させ、目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 31)。

(収率 8%)

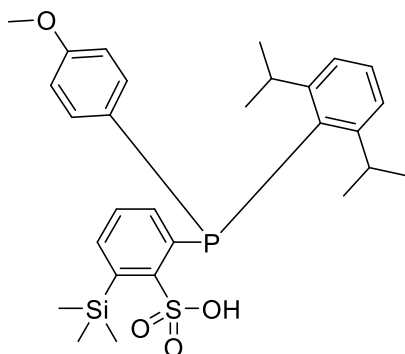
2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリル
ベンゼンスルホン酸 (L10)



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸エチル 5 mmol を THF15 ml に溶解させた。-78 °Cで 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した。クロロトリメチルシラン 5 mmol を加え 23 °C に昇温させ、1 時間攪拌した。再び -78 °C に冷却し、2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 2.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィン 6 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 13 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、クロロ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィン THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=20：1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチルに溶解させ、ヘキサンを加えた後、再結晶することで目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った(Figure 32)。

(収率 10 %)

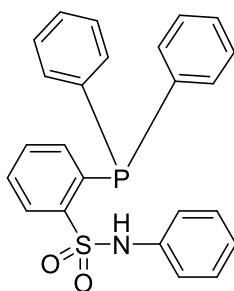
2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリル
ベンゼンスルホン酸 (L11)



アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸エチル 7 mmol を THF15 ml に溶解させた。-78 °C で 2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 3.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した。クロロトリメチルシラン 7 mmol を加え 23 °C に昇温させ、1 時間攪拌した。再び -78 °C に冷却し、2.3 M の n-BuLi シクロヘキサン溶液 3.2 mL をゆっくり滴下し、そのまま 2 時間攪拌した(反応溶液 A)。その間に別の容器に、アルゴン雰囲気下、ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(4-メトキシフェニル)ホスフィン 8 mmol を THF20 mL に溶解させ、0 °C で HCl の 1 M ジエチルエーテル溶液 17 mL を滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。ガラスフィルターを用いてアルゴン雰囲気下で副生するジエチルアミン塩酸塩を取り除き、THF10 mL で洗浄した後、残った溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を THF10 mL に再溶解させることで、クロロ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(4-メトキシフェニル)ホスフィン THF 溶液を調製した(反応溶液 B)。反応溶液 A に -78 °C で反応溶液 B をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層を分離させた。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=20 : 1 (v/v)を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでエチルエステルの粗製生物を得た。粗生成物をメタノール 5 mL に溶解させ、同量の THF と NaOH の 6 M 溶液を加え、2 時間 70 °C で還流した。反応後放冷し、有機溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残渣に水と 6 M 塩酸を加え酸性にした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣を酢酸エチルに溶解させ、ヘキサンを加えた後、再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR によって行った(Figure 33)。

(収率 13%)

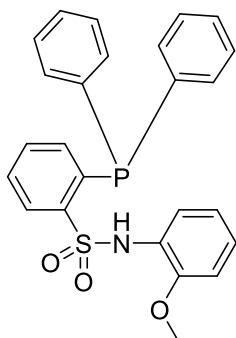
2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-フェニル-ベンゼンスルホンアミド (L12)



アルゴン雰囲気下、*N*-フェニル-ベンゼンスルホンアミド 5 mmol を THF 30 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の *n*-BuLi シクロヘキサン溶液 4.4 mL をゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。その後、-78 °C でクロロジフェニルホスフィン 5 mmol をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。蒸留水を加え反応を停止させた後、塩酸を加えることで溶液を酸性にした。分離した水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=2 : 1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR、ESI-MASS よって行った (Figure 34)。

(収率 15%)

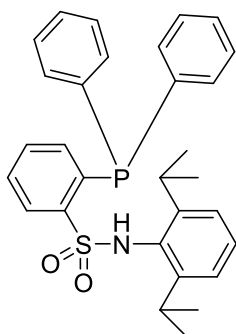
2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-(2-メトキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド (L13)



アルゴン雰囲気下、*N*-(2-メトキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド 5 mmol を THF 30 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の *n*-BuLi シクロヘキサン溶液 4.4 mL をゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。その後、-78 °C でクロロジフェニルホスフィン 5 mmol をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。蒸留水を加え反応を停止させた後、塩酸を加えることで溶液を酸性にした。分離した水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン:酢酸エチル=3:2 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで目的物を得た。構造の同定は¹H NMR、ESI-MASS によって行った(Figure 35)。

(収率 63%)

2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド (L14)

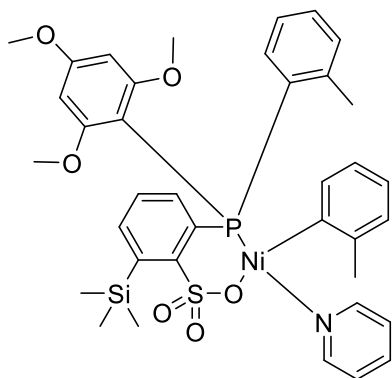


アルゴン雰囲気下、*N*-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド 5 mmol を THF 30 mL に溶解させた。0 °C で 2.3 M の *n*-BuLi シクロヘキサン溶液 4.4 mL をゆっくり滴下し、23 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。その後、-78 °C でクロロジフェニルホスフィン 5 mmol をゆっくり滴下し、23 °C まで昇温させ終夜攪拌した。蒸留水を加え反応を停止させた後、塩酸を加えることで溶液を酸性にした。分離した水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた残渣をヘキサン：酢酸エチル=4 : 1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中で再結晶することで目的物を得た。構造の同定は ¹H NMR、ESI-MASS よって行った (Figure 36)。

(収率 41%)

5-4. トリルピリジン錯体の合成

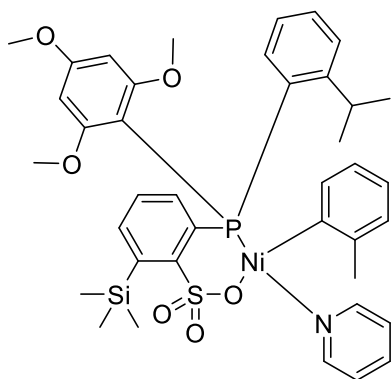
[2-[(2-メチルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ- κP]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホナート- κO](2-メチルフェニル)ピリジン-ニッケル (C1)



アルゴン雰囲気下、2-[(2-メチルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 0.2 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。水素化ナトリウム 0.3 mmol を加え 23 °C で 5 時間攪拌し、(TMEDA)Ni(o-tolyl)Cl を 0.2 mmol、ピリジン 20 mmol を加えさらに 23 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR、単結晶 X 線結晶構造解析によって行った(Figure 37)。

(収率 58%)

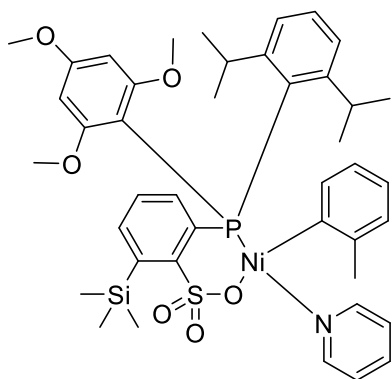
[2-[(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ- κP]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホナート- κO](2-メチルフェニル)ピリジン-ニッケル (C2)



アルゴン雰囲気下、2-[(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 0.2 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。水素化ナトリウム 0.3 mmol を加え 23 °C で 5 時間攪拌し、(TMEDA)Ni(o-tolyl)Cl を 0.2 mmol、ピリジン 20 mmol を加えさらに 23 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR、単結晶 X 線結晶構造解析によって行った(Figure 38)。

(収率 41%)

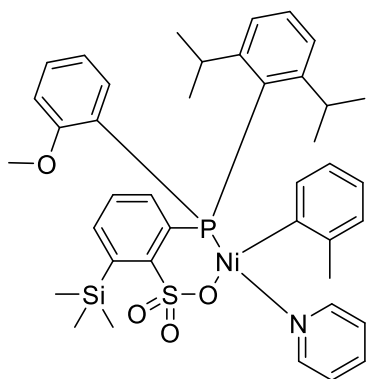
[2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ- κ P]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホナート- κ O](2-メチルフェニル)ピリジン-ニッケル (C3)



アルゴン雰囲気下、2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 0.2 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。水素化ナトリウム 0.3 mmol を加え 23 °C で 5 時間攪拌し、(TMEDA)Ni(o-tolyl)Cl を 0.2 mmol、ピリジン 20 mmol を加えさらに 23 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR によって行った(Figure 39)。

(収率 34%)

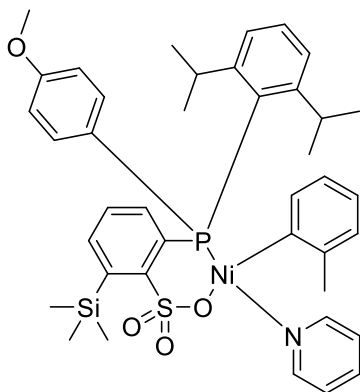
[2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィノ-κP]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホナート-κO](2-メチルフェニル)ピリジン-ニッケル (C4)



アルゴン雰囲気下、2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 0.3 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。水素化ナトリウム 0.5 mmol を加え 23 °C で 5 時間攪拌し、(TMEDA)Ni(o-tolyl)Cl を 0.3 mmol、ピリジン 30 mmol を加えさらに 23 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は $^1\text{H NMR}$ によって行った (Figure 40)。

(収率 33%)

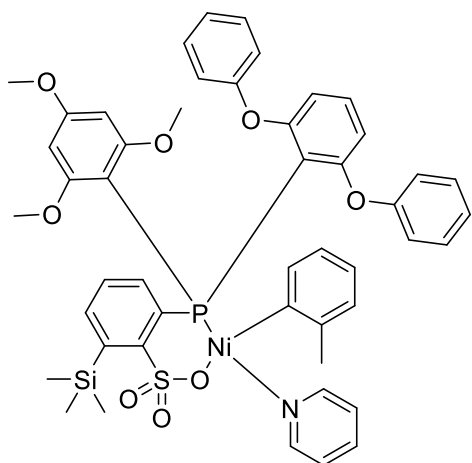
[2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(4-メトキシフェニル)ホスフィノ-κP]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホナート-κO](2-メチルフェニル)ピリジン-ニッケル (C5)



アルゴン雰囲気下、2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(4-メトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 0.3 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。水素化ナトリウム 0.5 mmol を加え 23 °C で 5 時間攪拌し、(TMEDA)Ni(o-tolyl)Cl を 0.3 mmol、ピリジン 30 mmol を加えさらに 23 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR、単結晶 X 線結晶構造解析によって行った(Figure 41)。

(収率 36%)

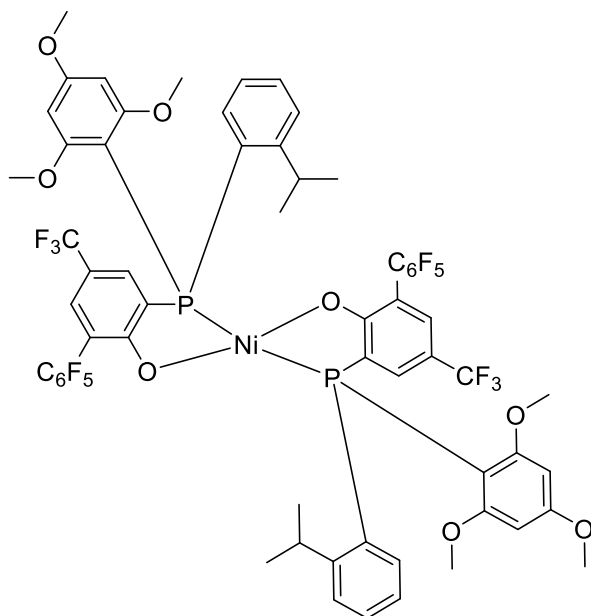
[2-[(2,6-ジフェノキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ- κP]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホナート- κO](2-メチルフェニル)ピリジン-ニッケル (C6)



アルゴン雰囲気下、2-[(2,6-ジフェノキシフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸 0.3 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。水素化ナトリウム 0.5 mmol を加え 23 °C で 5 時間攪拌し、(TMEDA)Ni(o-tolyl)Cl を 0.3 mmol、ピリジン 30 mmol を加えさらに 23 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR によって行った(Figure 42)。

(収率 84%)

ビス-[2-[(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ-κP]-[6-ペンタフルオロフェニル)-(4-トリフルオロメチル)フェノラート-κO]ニッケル (C7)



アルゴン雰囲気下、ビス-(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル 0.15 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた(溶液 A)。別の容器にアルゴン雰囲気下、2-[(2-イソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロメチルフェノール 0.3 mmol をジクロロメタン 3 mL に溶解させた。溶液 B を溶液 A にゆっくりと滴下し 5 時間攪拌した。反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた残渣を展開溶媒にクロロホルムを用いてアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し目的物を得た。構造の同定は単結晶 X 線結晶構造解析によって行った(Figure 43)。

5-5. Ni(cod)錯体の調整

2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-フェニル-ベンゼンスルホンアミド (L12) を用いた錯体の調整

アルゴン雰囲気下、Ni(cod)₂0.02 mmol トルエン 10 ml 溶液に 2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-フェニル-ベンゼンスルホンアミド 0.02 mmol を加え、5 時間攪拌することで錯体溶液を調製した。

2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-(2-メトキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド (L12) を用いた錯体の調整

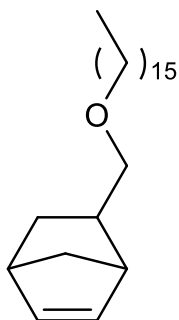
アルゴン雰囲気下、Ni(cod)₂0.02 mmol トルエン 10 ml 溶液に 2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-(2-メトキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド 0.02 mmol を加え、5 時間攪拌することで錯体溶液を調製した。

2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド (L12) を用いた錯体の調整

アルゴン雰囲気下、Ni(cod)₂0.02 mmol トルエン 10 ml 溶液に 2-(ジフェニルホスフィノ)-*N*-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド 0.02 mmol を加え、5 時間攪拌することで錯体溶液を調製した。

5-6. モノマーの合成

5-ヘキサデシロキシメチル-2-ノルボルネン



アルゴン雰囲気下、ノルボルネンメタノール 30 mmol を THF15 mL に溶解させ、0 °C で水素化ナトリウム 45 mmol を THF20 mL に分散させた溶液にゆっくり滴下した後、23 °C まで昇温させ 3 時間攪拌した。反応溶液を再び 0 °C に冷却し、ブロモヘキサデカン 50 mmol をゆっくり滴下した。その後、23 °C に昇温させ、終夜攪拌した。水を加え反応をクエンチし、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタンで抽出し、有機層を集めた。有機層に硫酸マグネシウムを加え、固体をろ別し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。得られた残渣を展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、未反応のブロモヘキサデカンを除去した。その後、ヘキサン: 酢酸エチル=10 : 1 (v/v) を展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで目的物を得た。構造の同定は ^1H NMR、ESI-MASS によって行った(Figure 44)。

5-7. ノルボルネンとノルボルネン誘導体の共重合

5-7-1. トリルピリジン錯体を用いた共重合

アルゴン雰囲気化でトリルピリジン錯体 1 μmol 、トリスペンタフルオロフェニルボランを任意の量、ノルボルネントルエン溶液(2 M)とノルボルネン誘導体を合わせてモノマー総量が 5 mmol になるよう調整したモノマー溶液を加え、任意の温度にて任意の時間攪拌した。反応後、アセトンを加え、ポリマーを析出させ、24 時間アセトンに漬け込んだのちに乾燥させることで共重合体を得た。共重合の可否は $^1\text{H NMR}$ にて決定した。

5-7-2. Ni(cod)錯体を用いた共重合

アルゴン雰囲気化で Ni(cod)錯体溶液 0.002 M を 0.5 mL、トリスペンタフルオロフェニルボランを 20 μmol 、ノルボルネントルエン溶液(2 M)とノルボルネン誘導体を合わせてモノマー総量が 11 mmol になるよう調整したモノマー溶液を加え、80 $^{\circ}\text{C}$ にて 1 時間攪拌した。反応後、アセトンを加え、ポリマーを析出させ、24 時間アセトンに漬け込んだのちに乾燥させることで共重合体を得た。共重合の可否は $^1\text{H NMR}$ にて決定した。

5-8. 各種構造決定

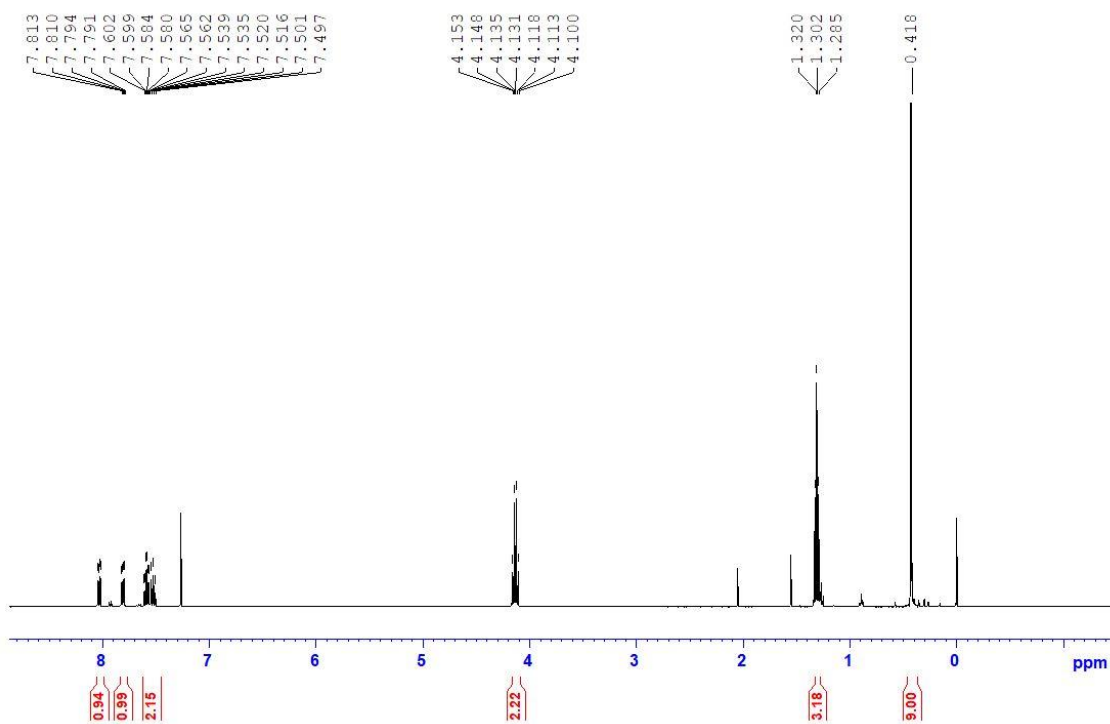


Figure 15. 2-(トリメチルシリル)-ベンゼンスルホン酸エチルの¹H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl₃)。

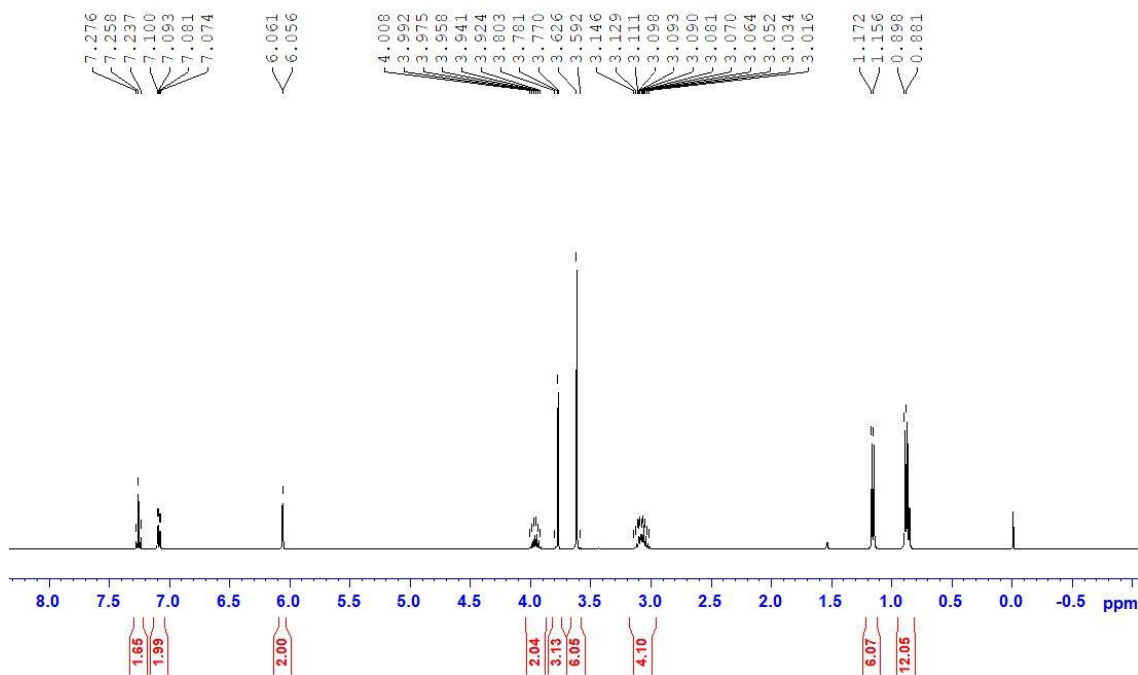


Figure 16. ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィンの¹H NMR。

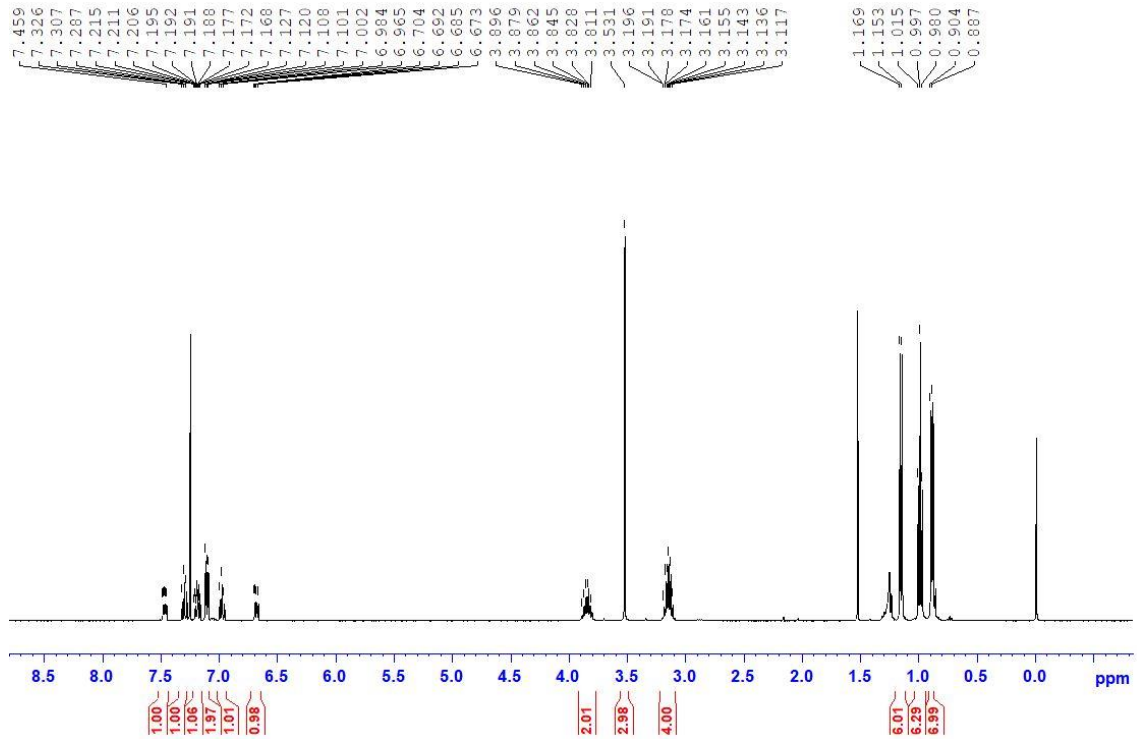


Figure 17. ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(2-メトキシフェニル)ホスフィンの¹H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl₃).

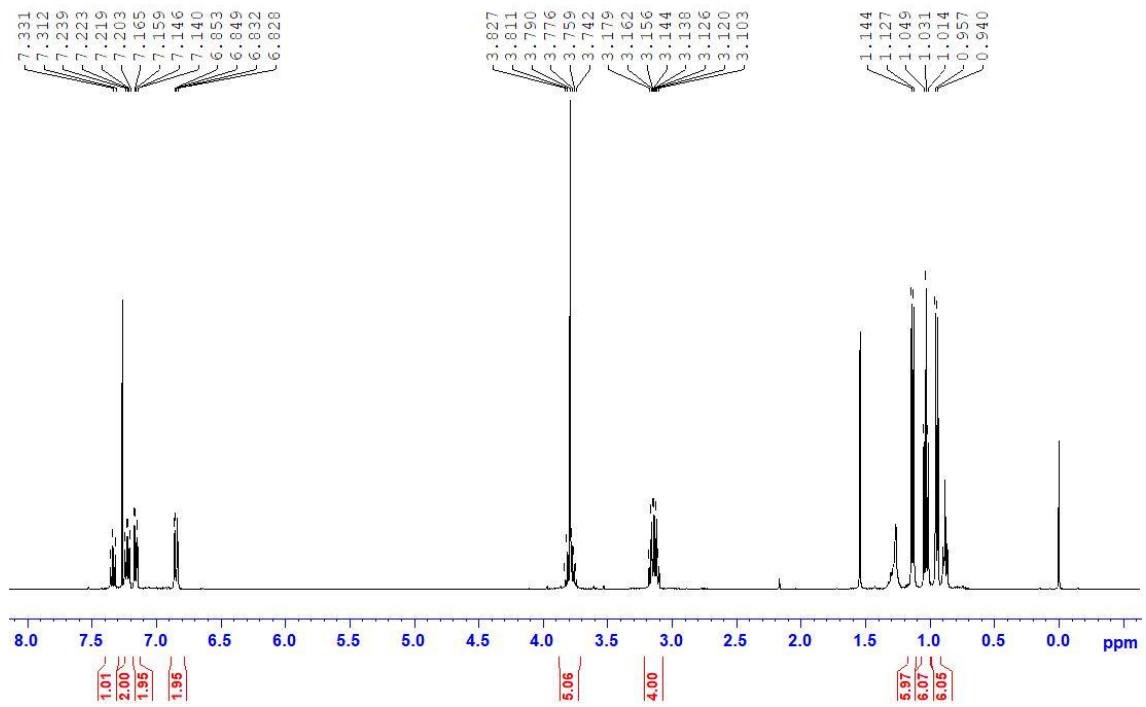


Figure 18. ジエチルアミノ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-(4-メトキシフェニル)ホスフィンの¹H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl₃).

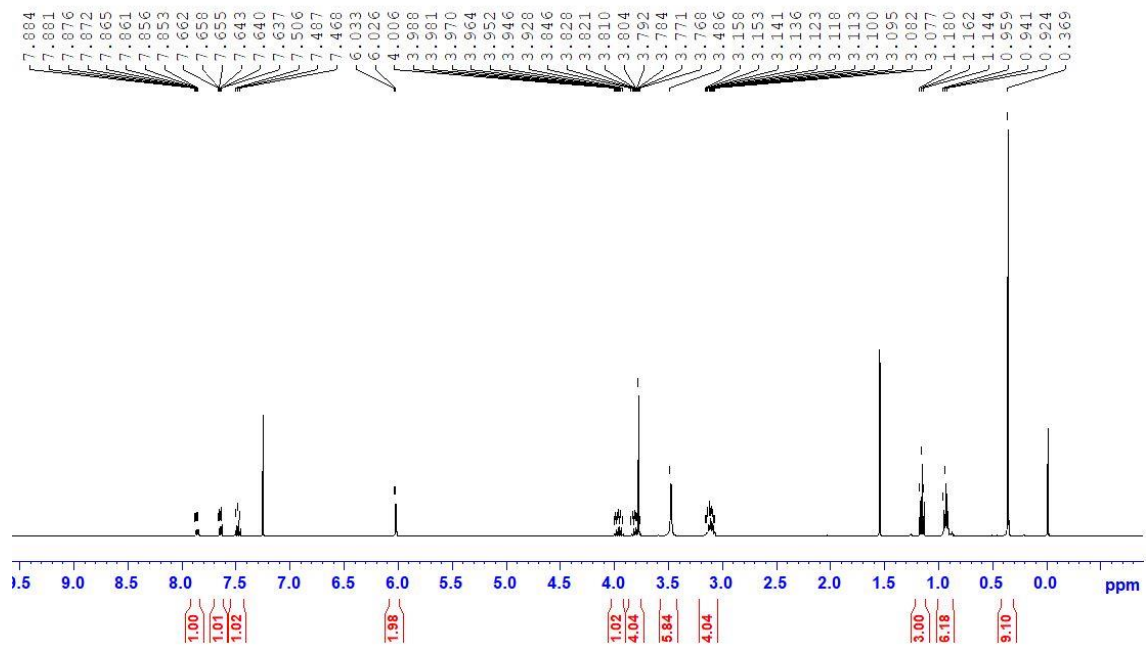


Figure 19. 2-[(ジエチルアミノ)-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]-6-トリメチルシリルベンゼンスルホン酸エチルの ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。

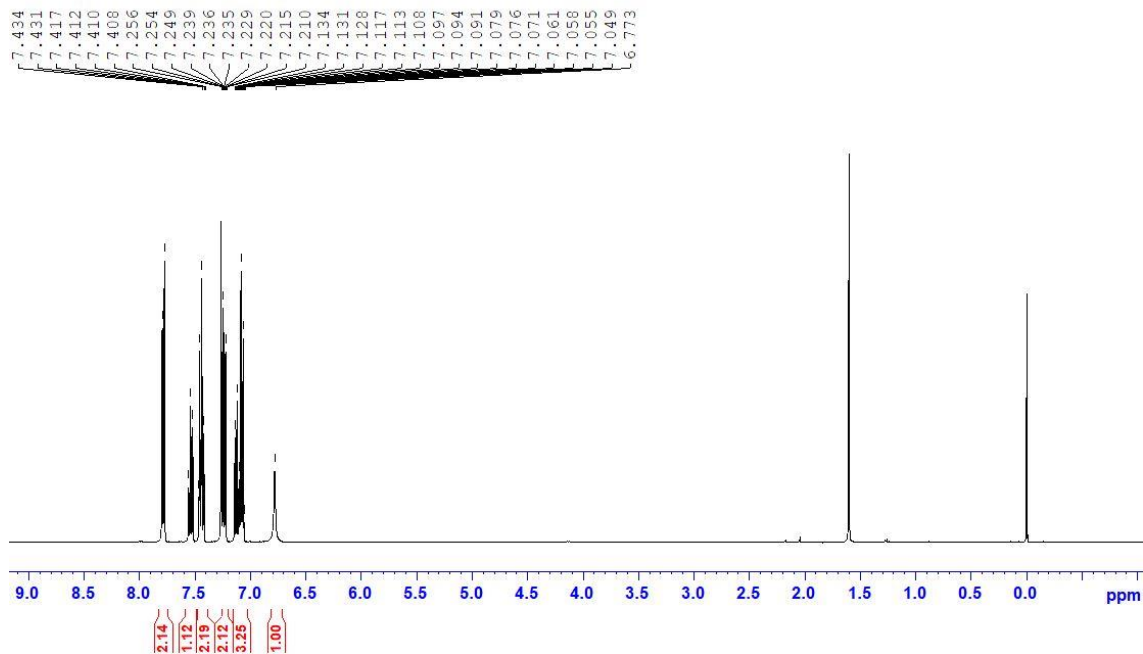


Figure 20. *N*-フェニルベンゼンスルホンアミドの ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。

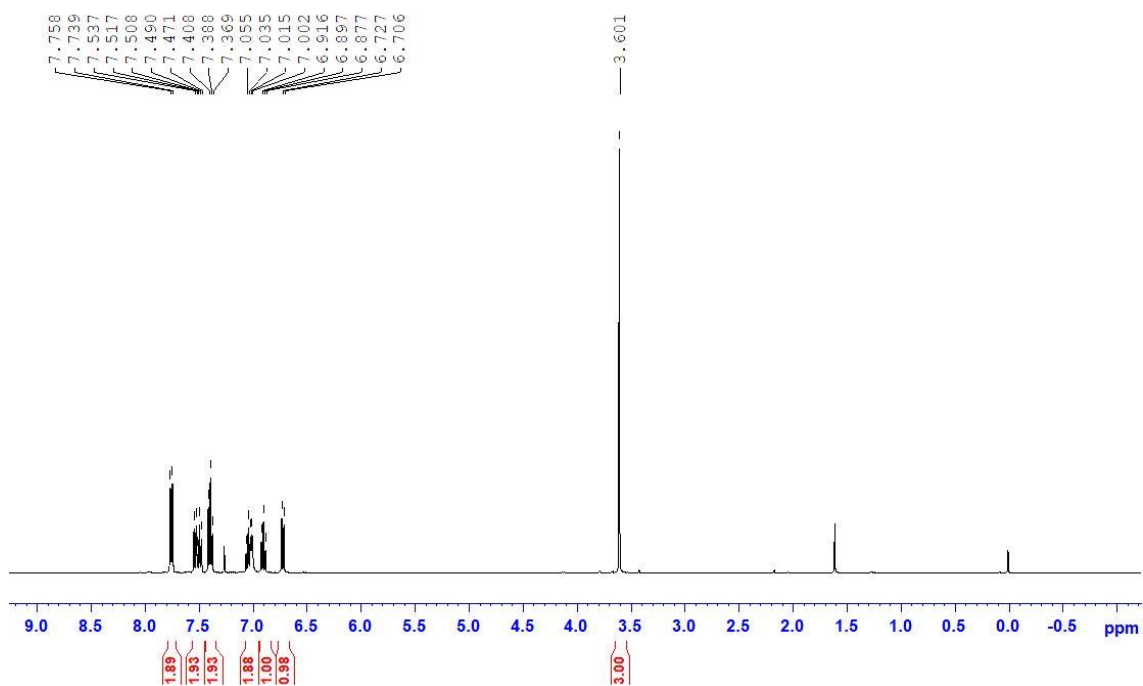


Figure 21. *N*-(2-メトキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミドの¹H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl₃)。

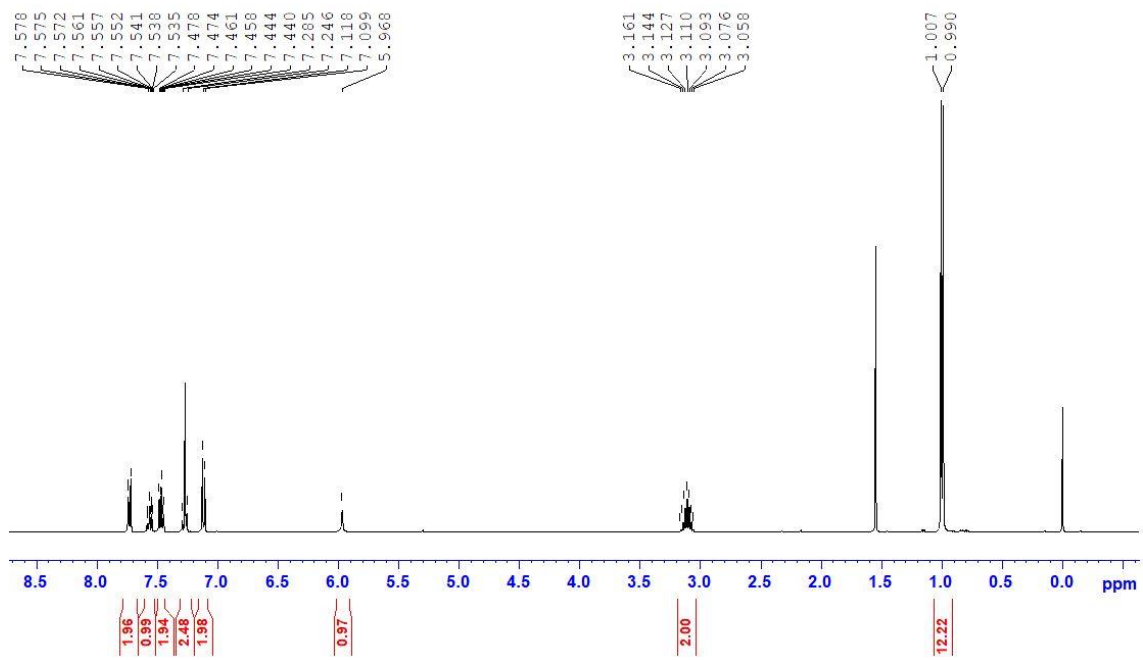


Figure 22. *N*-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-ベンゼンスルホンアミドの¹H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl₃)。

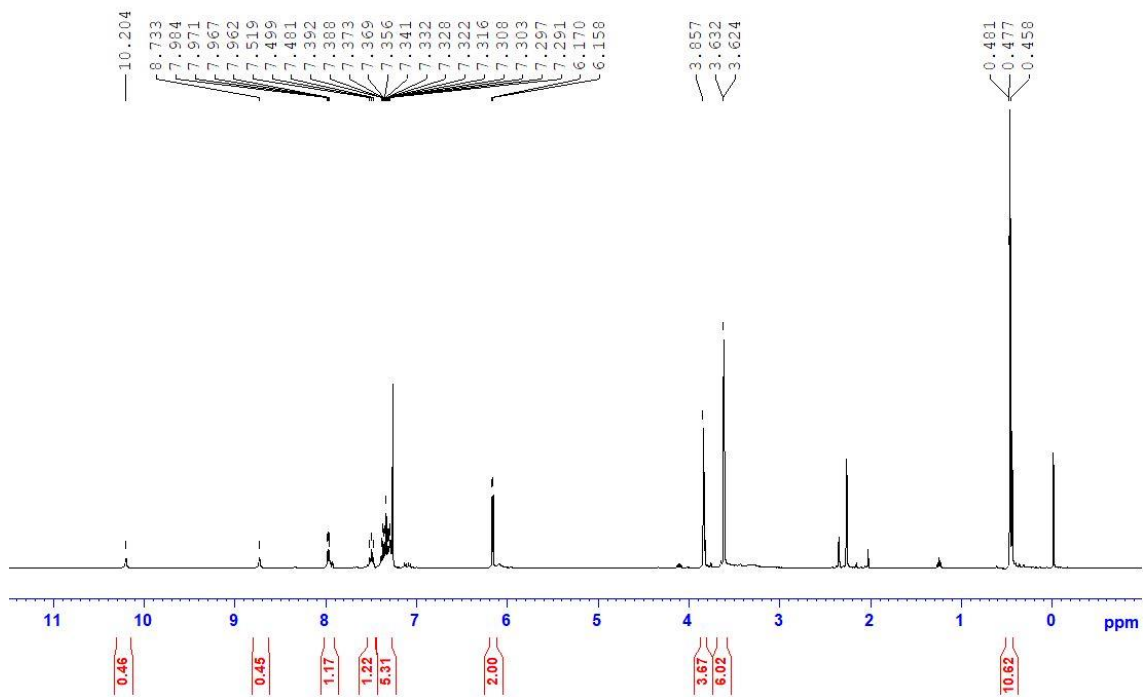


Figure 23. L1 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

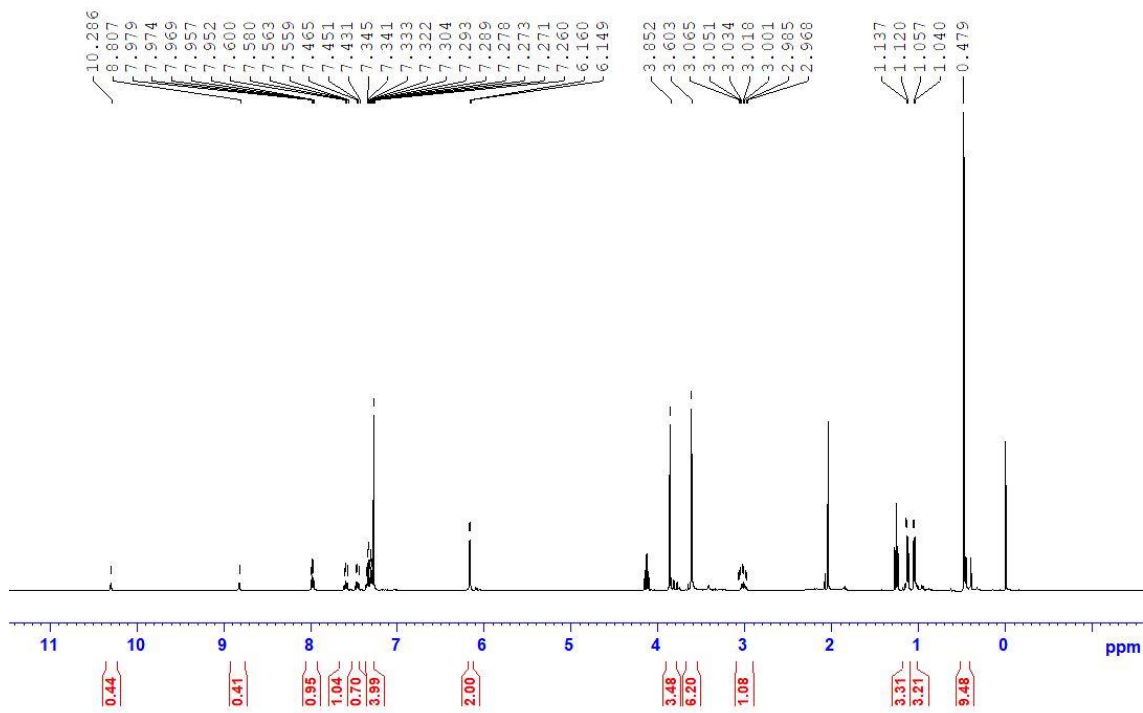


Figure 24. L2 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

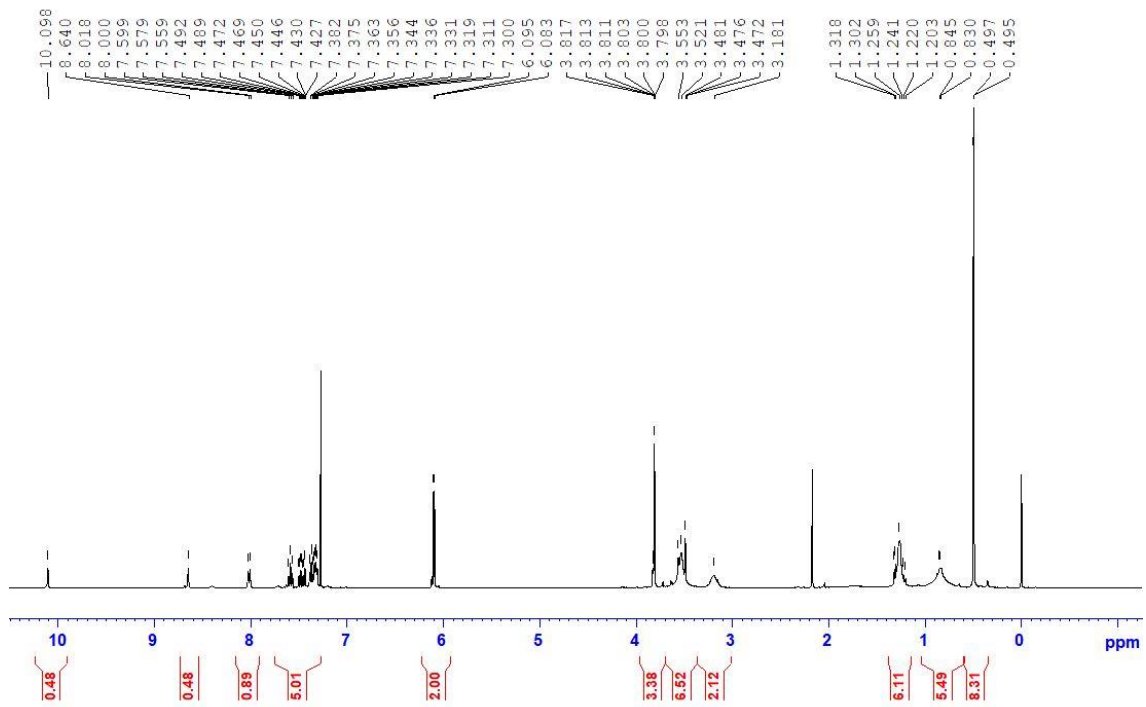


Figure 25. L3 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

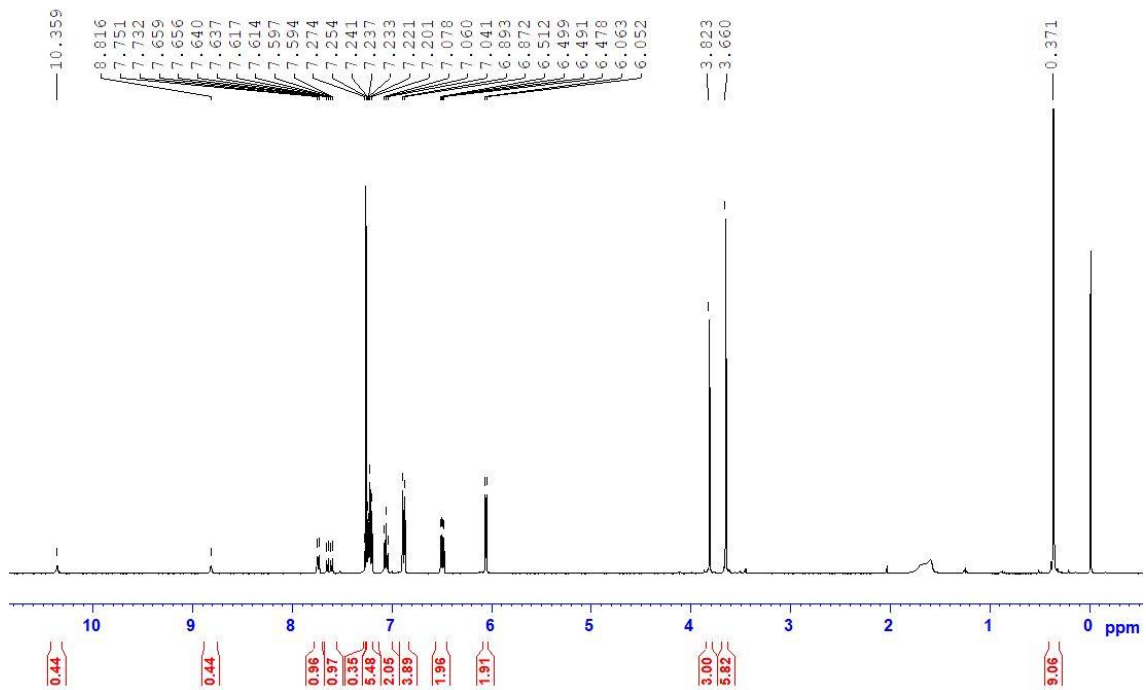


Figure 26. L4 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

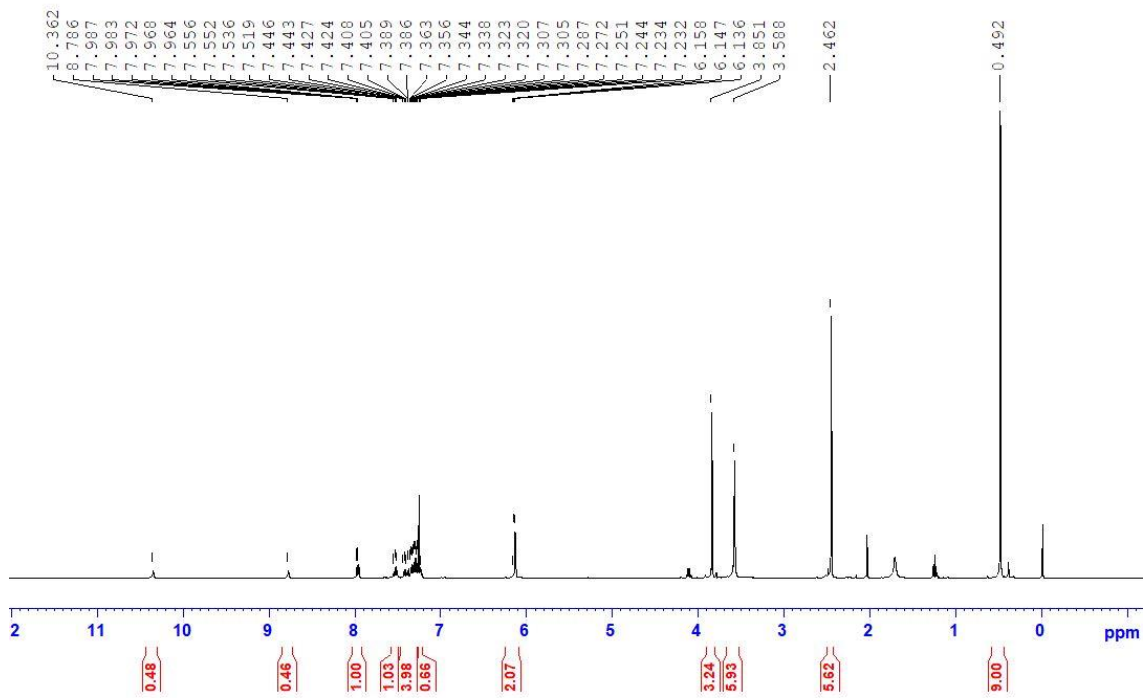


Figure 27. L5 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。

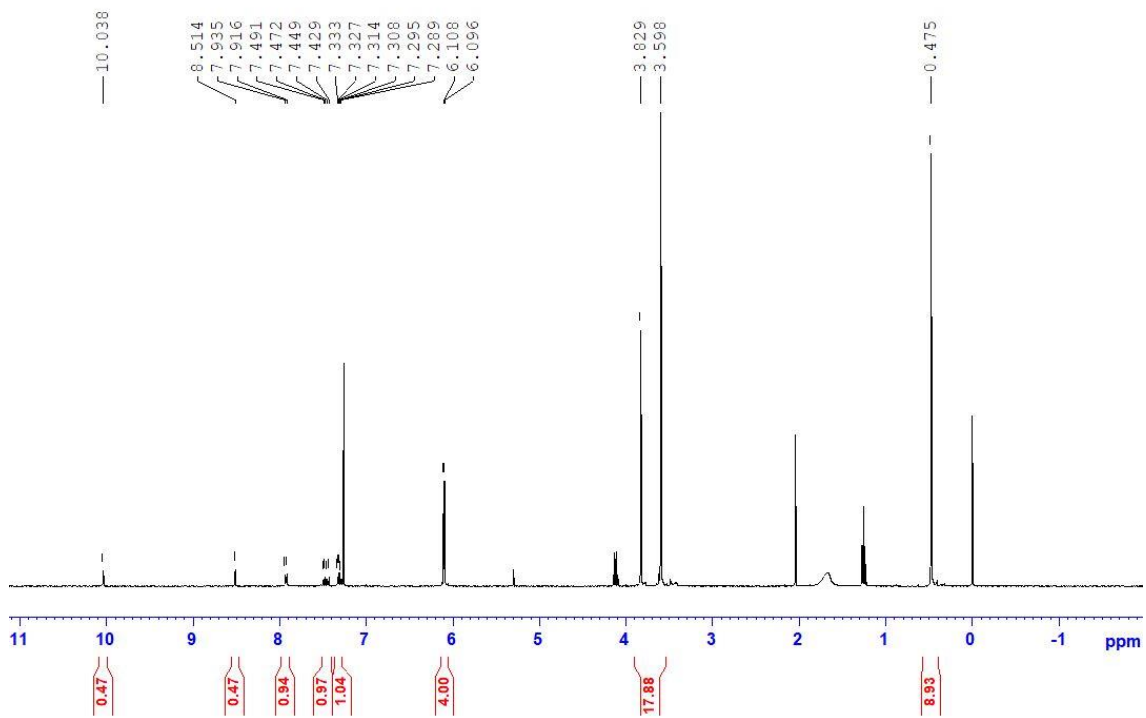


Figure 28. L6 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。

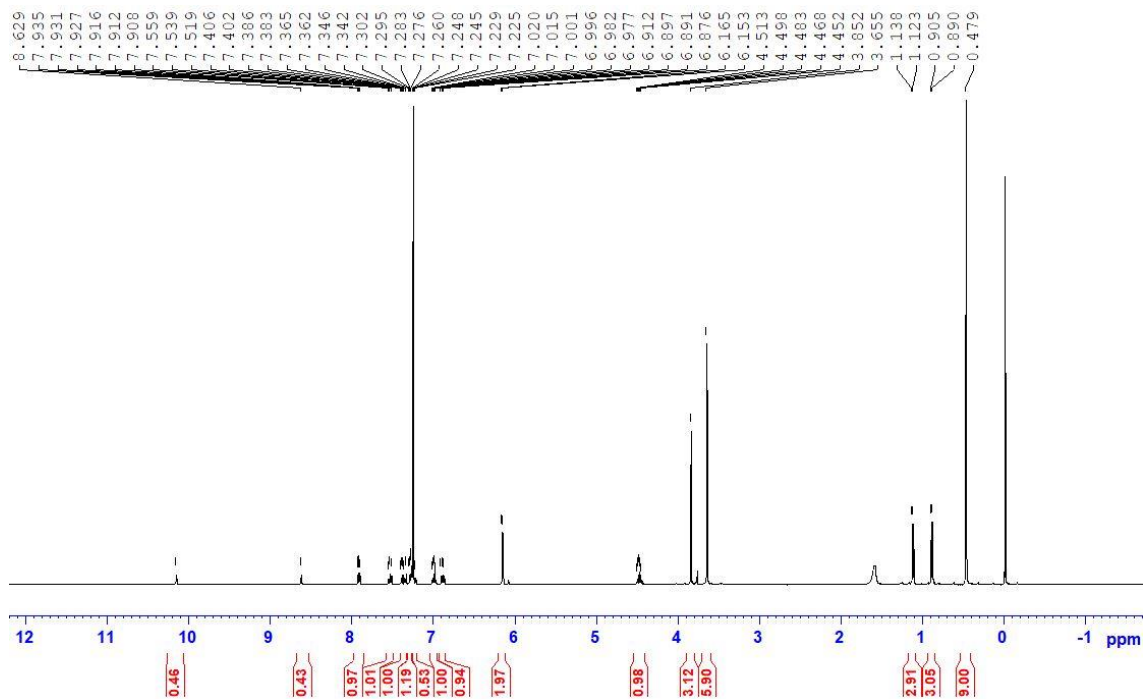


Figure 29. L7 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

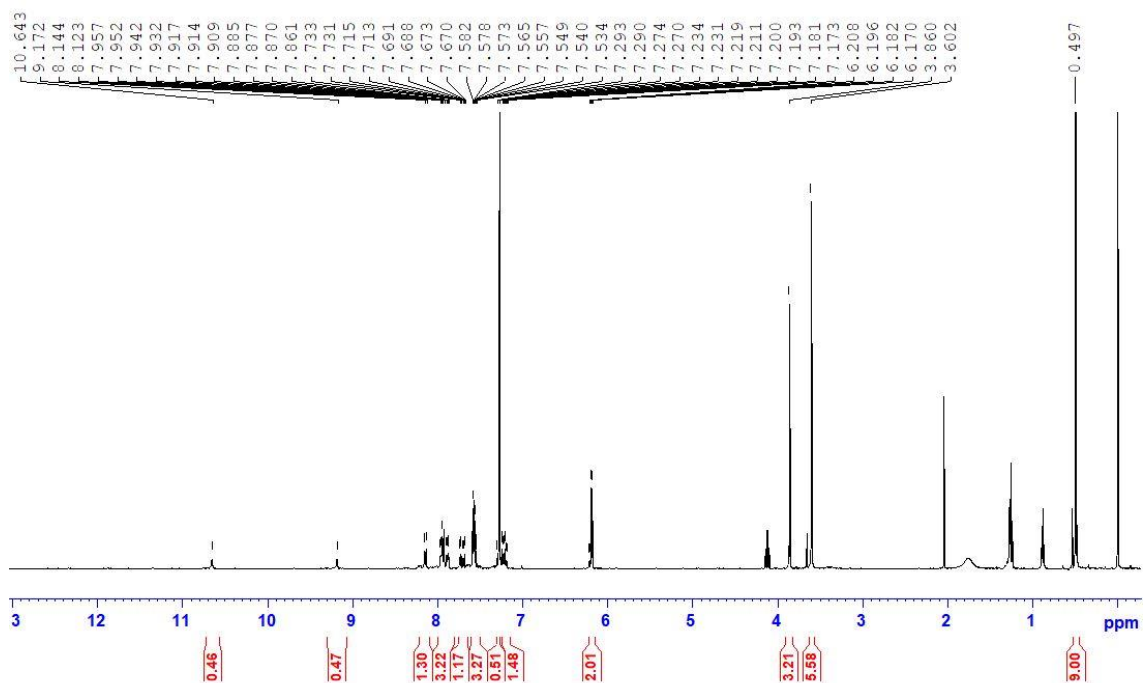


Figure 30. L8 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

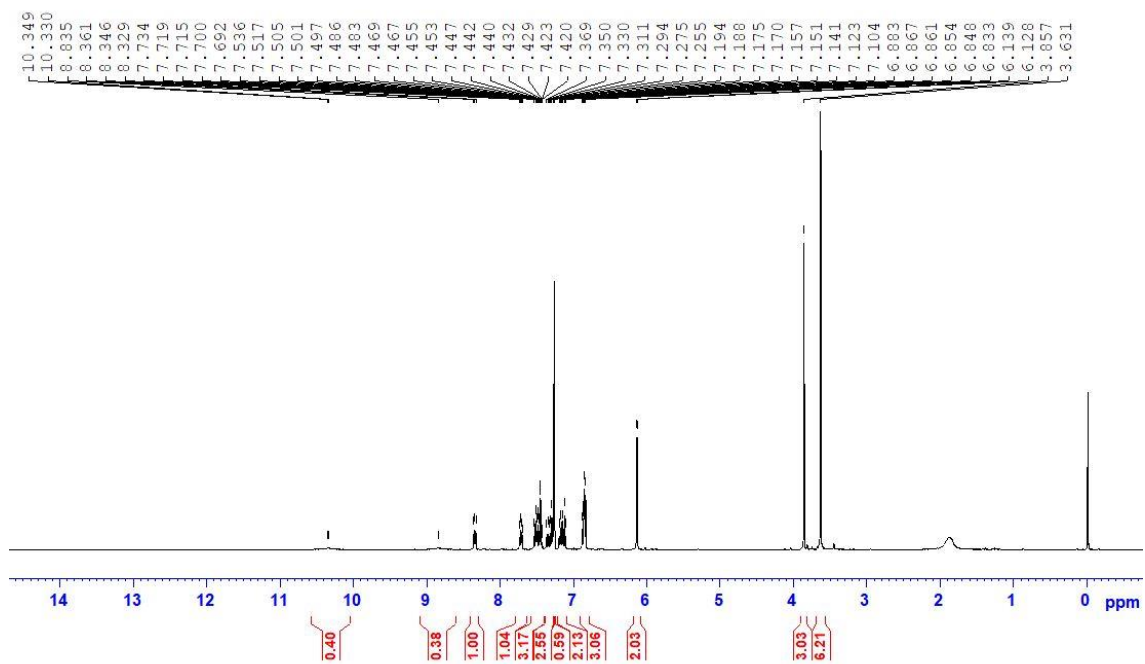


Figure 31. L9 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

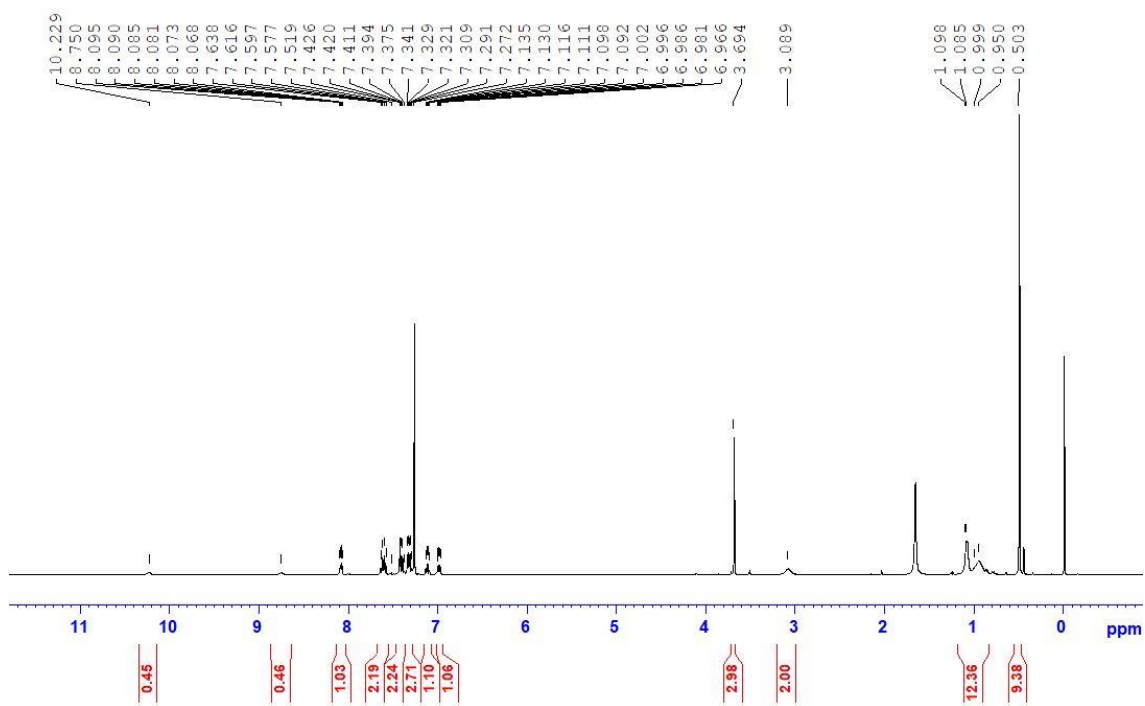


Figure 32. L10 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

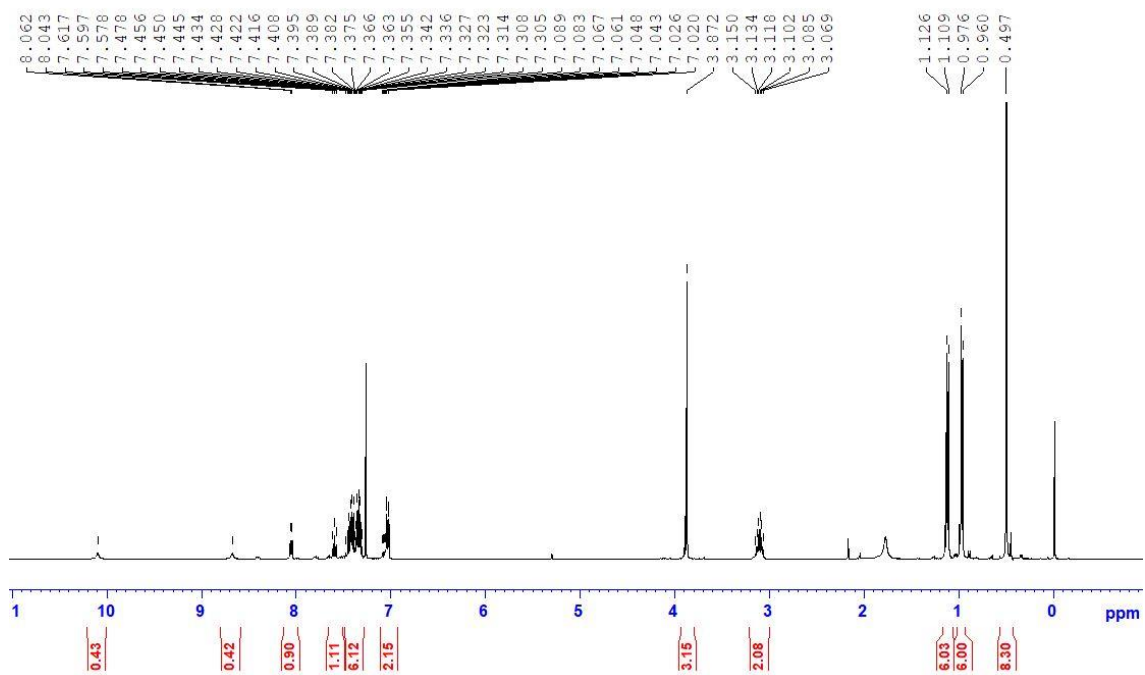


Figure 33. L11 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3).

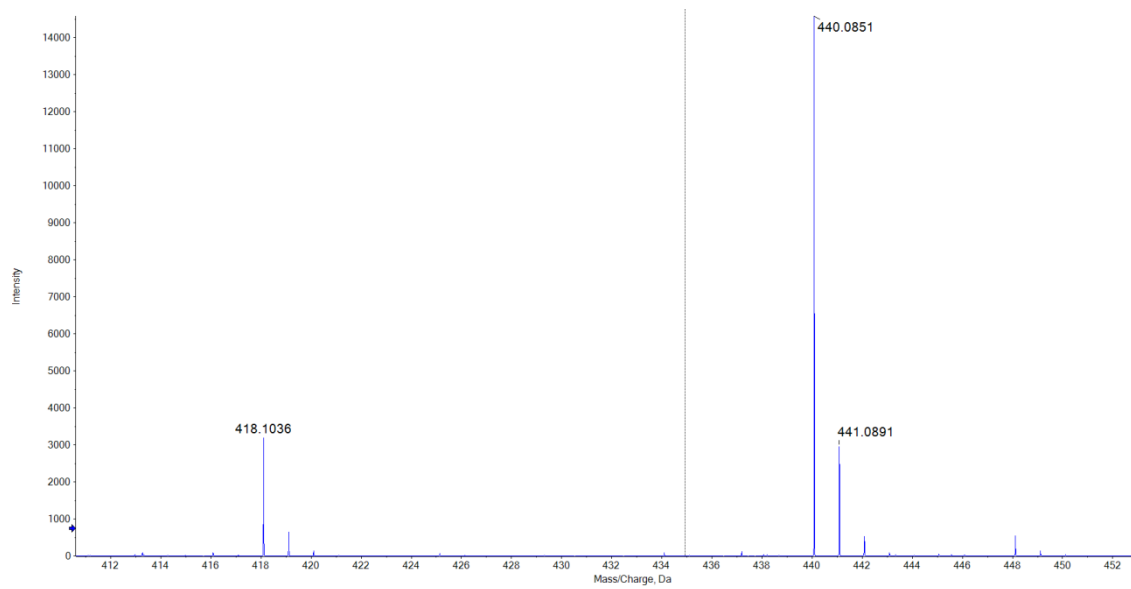
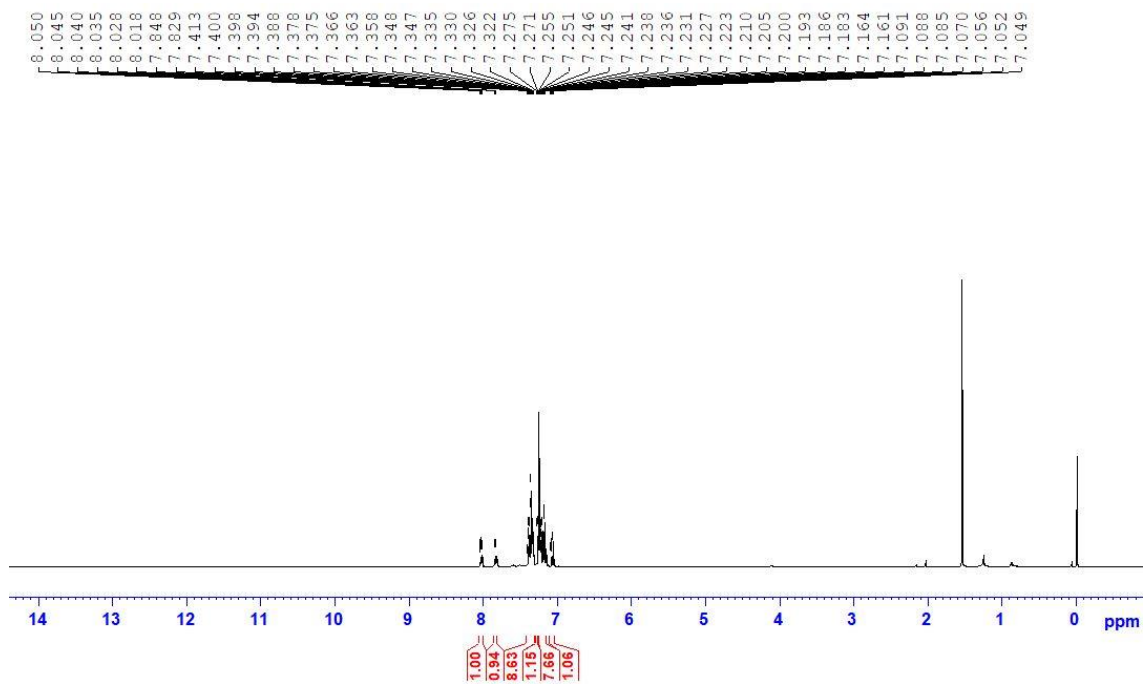


Figure 34. L12 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と ESI-MASS($[\text{M}+\text{H}] = 418.1036$
 $[\text{M}+\text{Na}] = 440.0851$)。

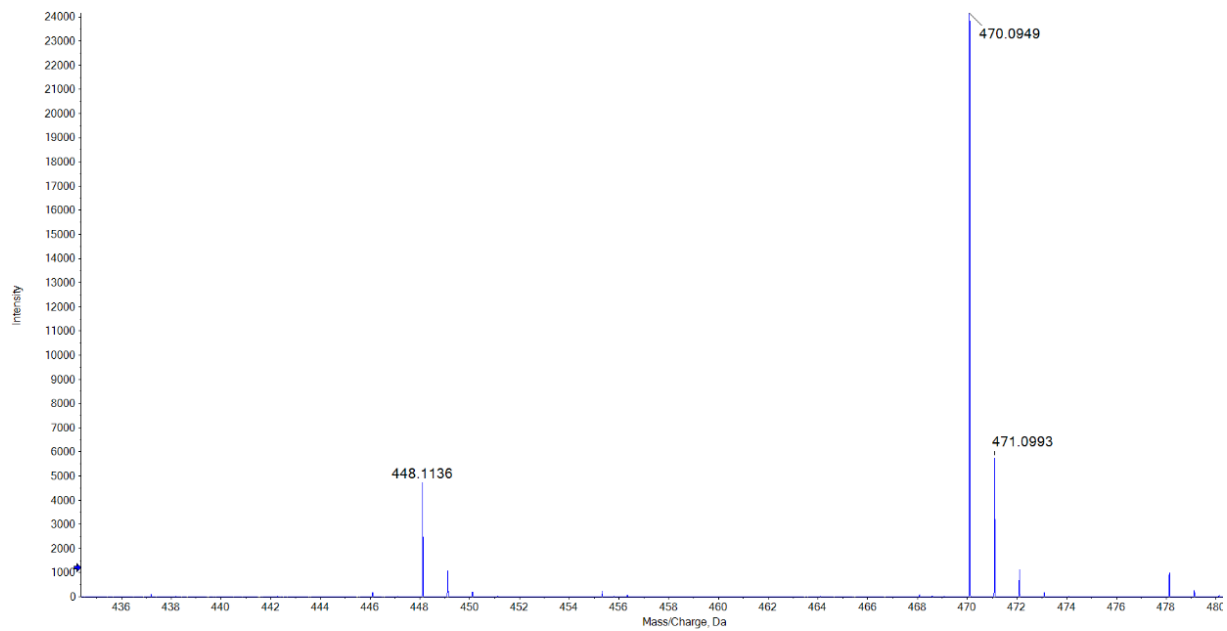
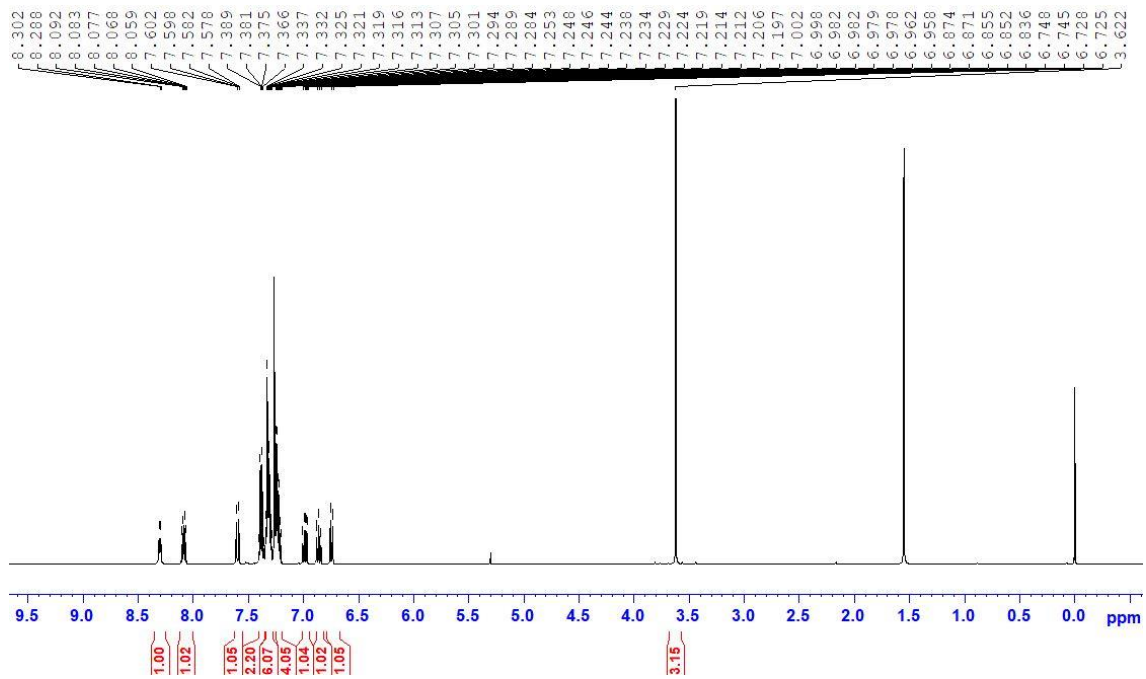


Figure 35. L13 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と ESI-MASS($[\text{M}+\text{H}] = 448.1136$
 $[\text{M}+\text{Na}] = 470.0949$)。

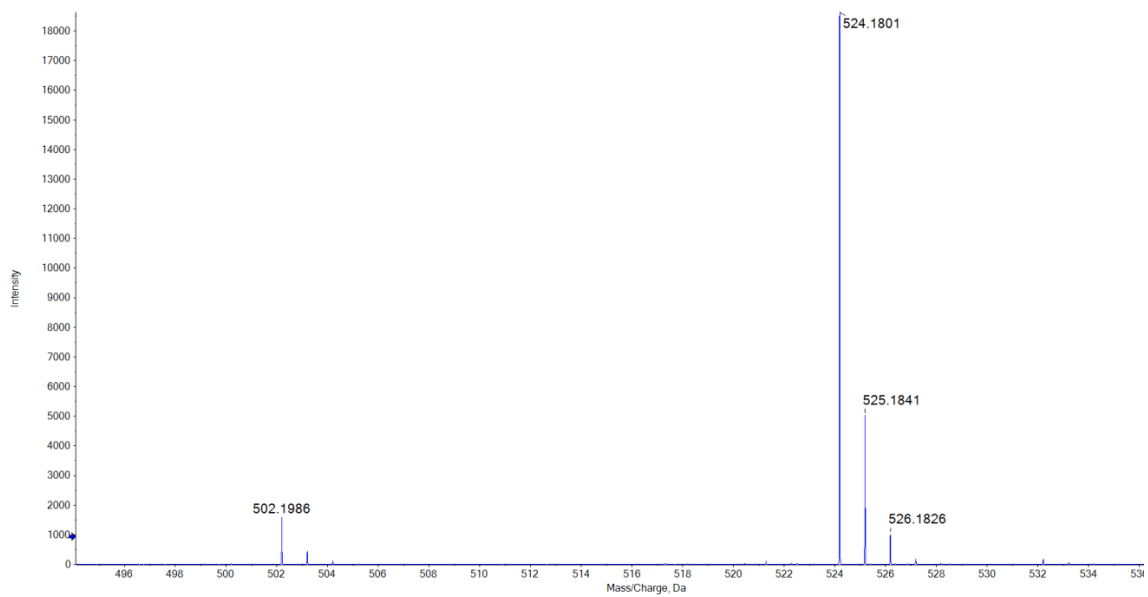
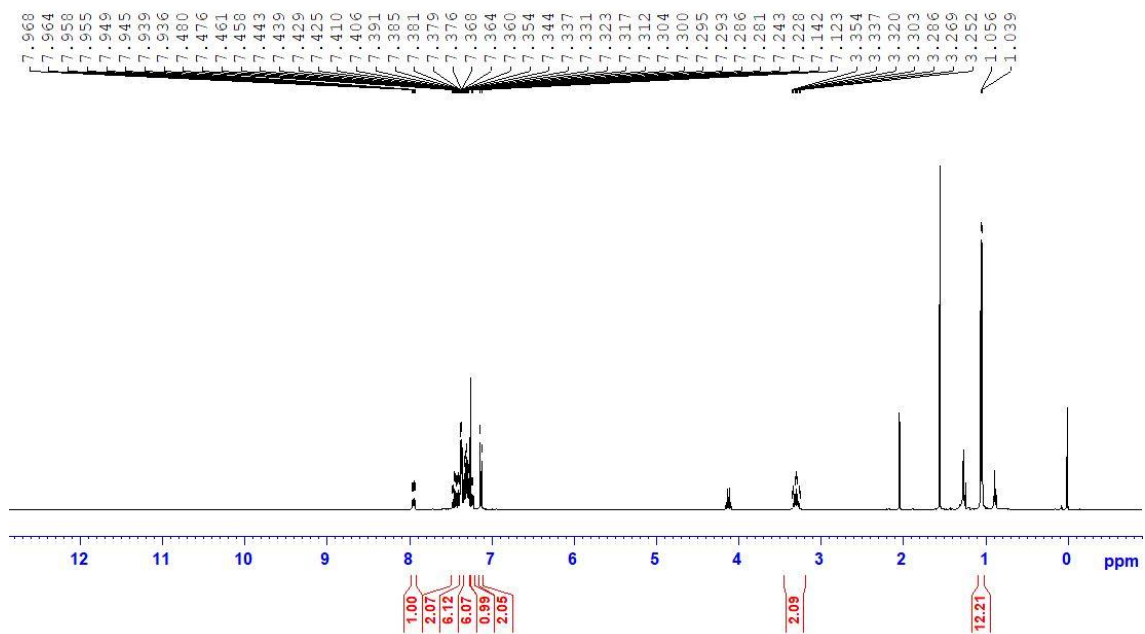
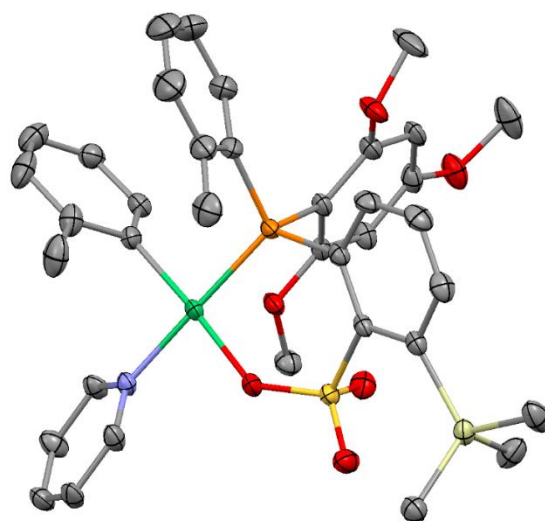
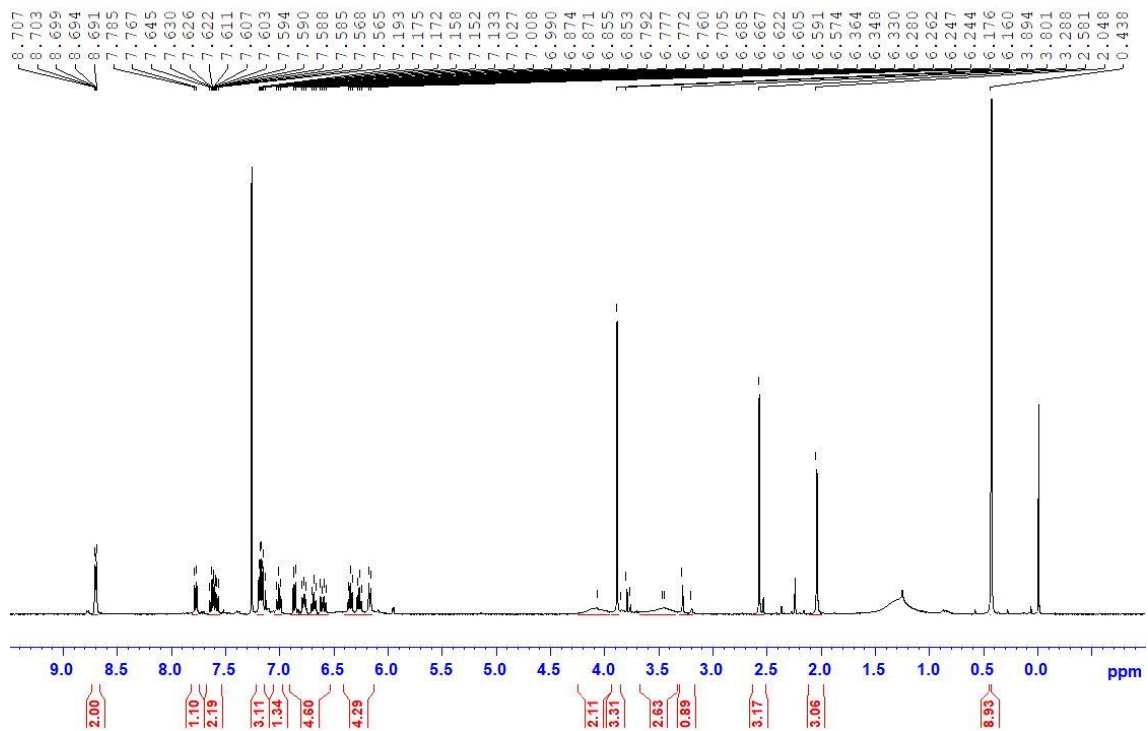


Figure 36. L14 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と ESI-MASS($[\text{M}+\text{H}] = 502.1986$
 $[\text{M}+\text{Na}] = 524.1801$)。



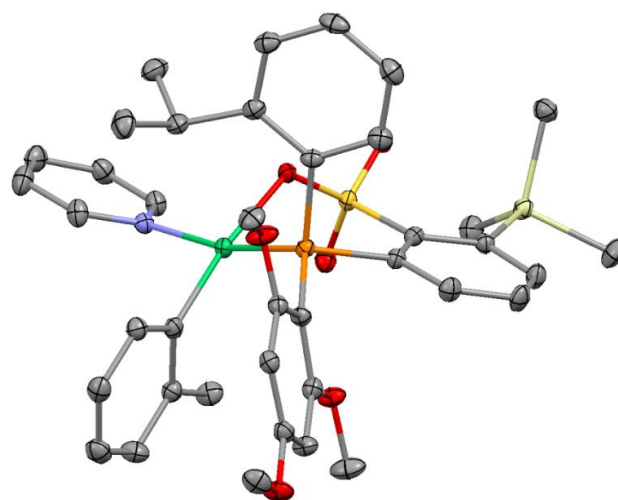
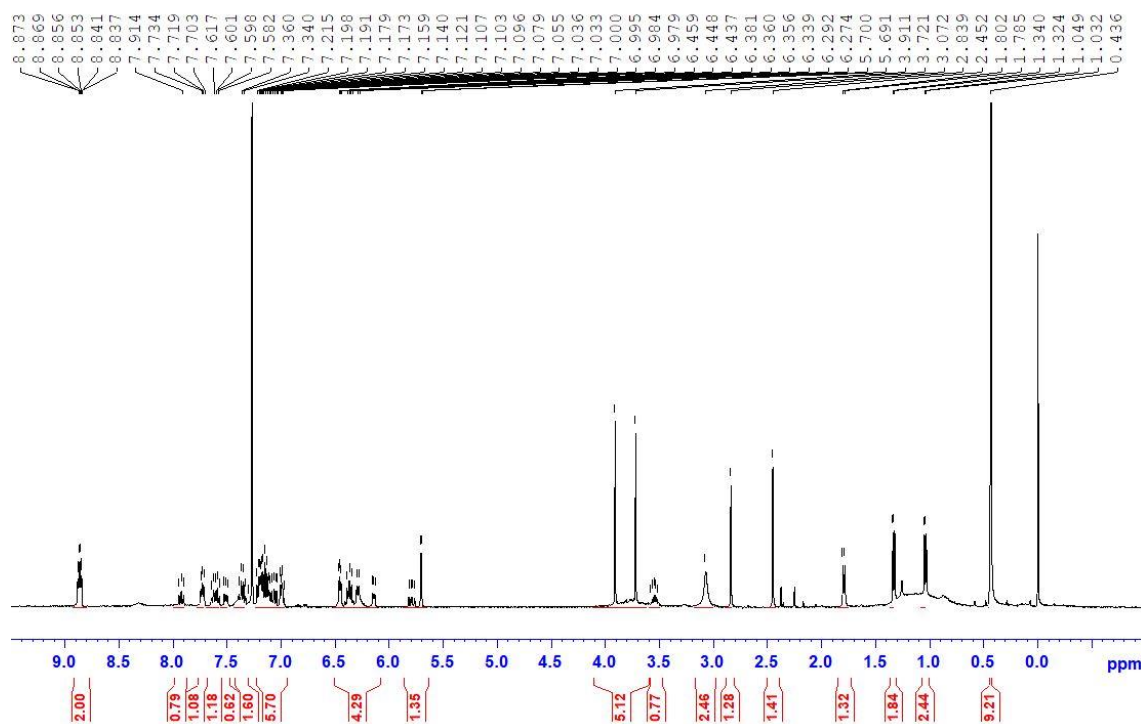
Space group $P 2_1/n$

$R_1 = 0.0511$, $wR_2 = 0.1122$, $GOF = 1.043$

Figure 37. C1 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と単結晶 X 線結晶構造解析の結果。



C1 CIF file.cif



Space group $P2_12_12_1$
 $R_1 = 0.0285$, $wR_2 = 0.0705$, $GOF = 1.045$

Figure 38. C2 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と単結晶 X 線結晶構造解析の結果。



C2 CIF file.cif

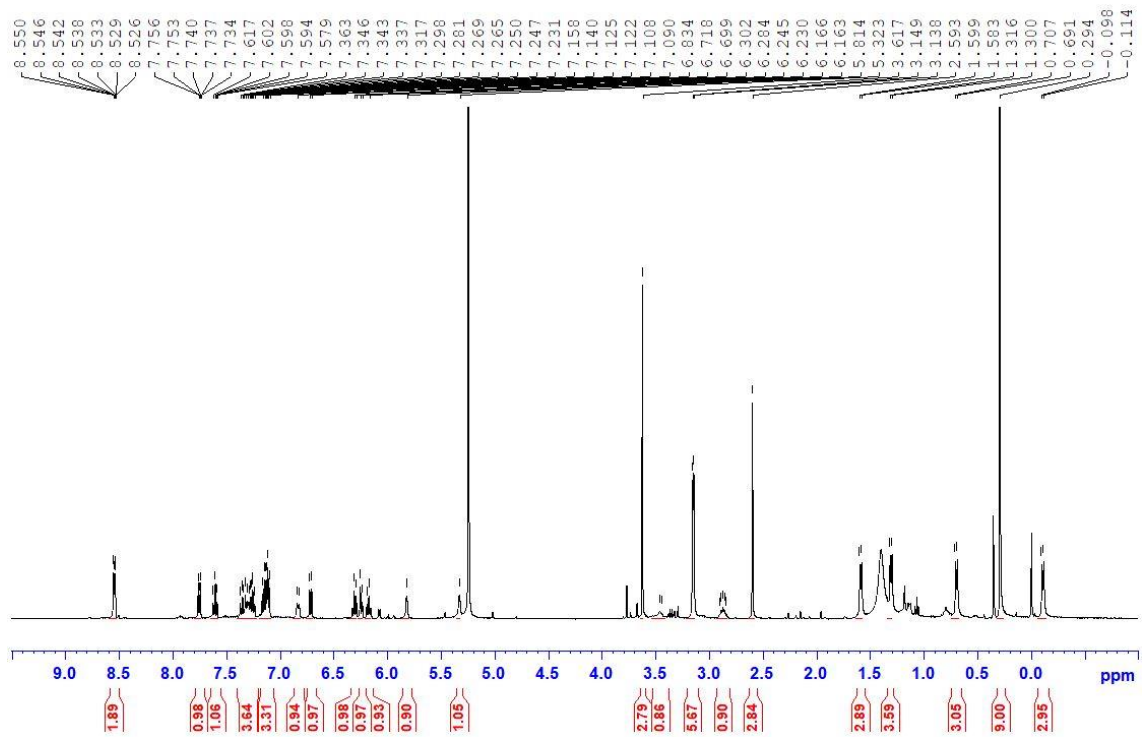


Figure 39. C3 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CD_2Cl_2)。

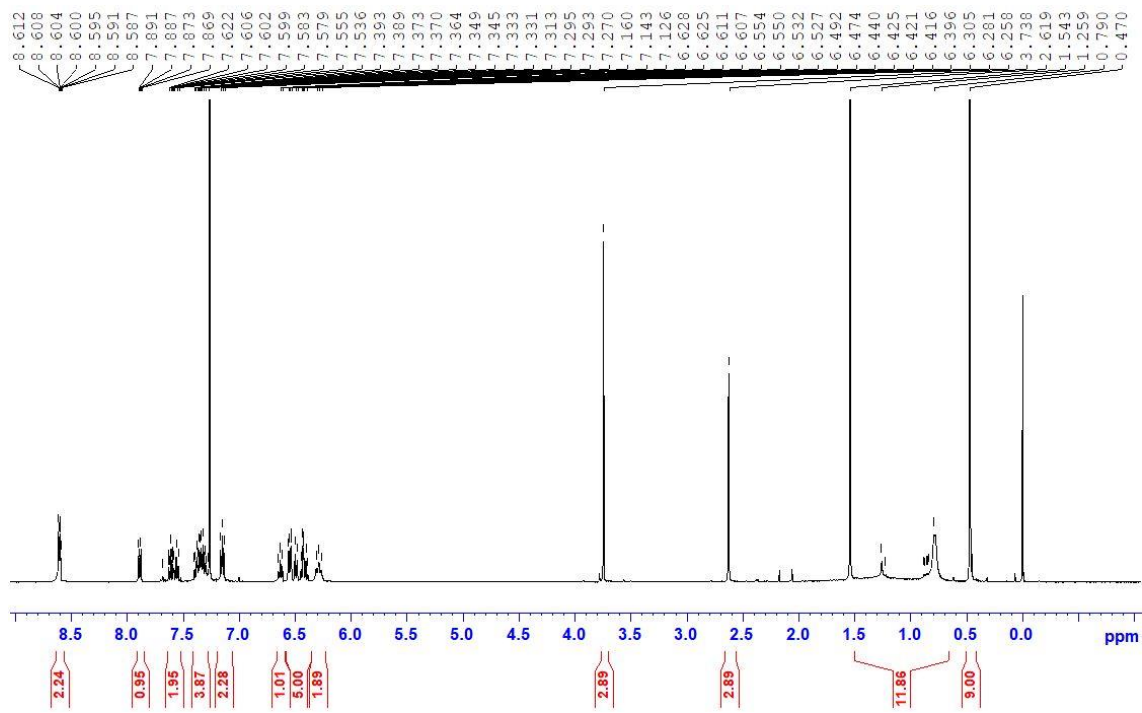
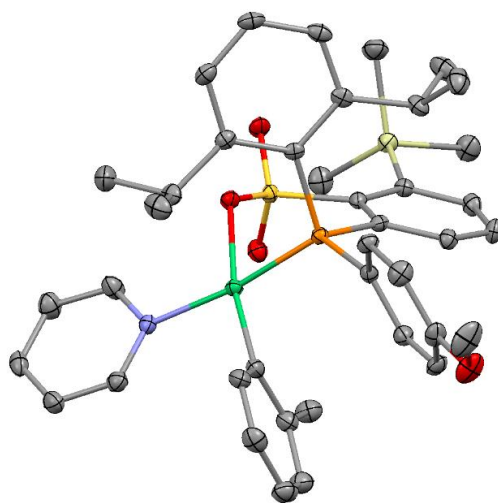
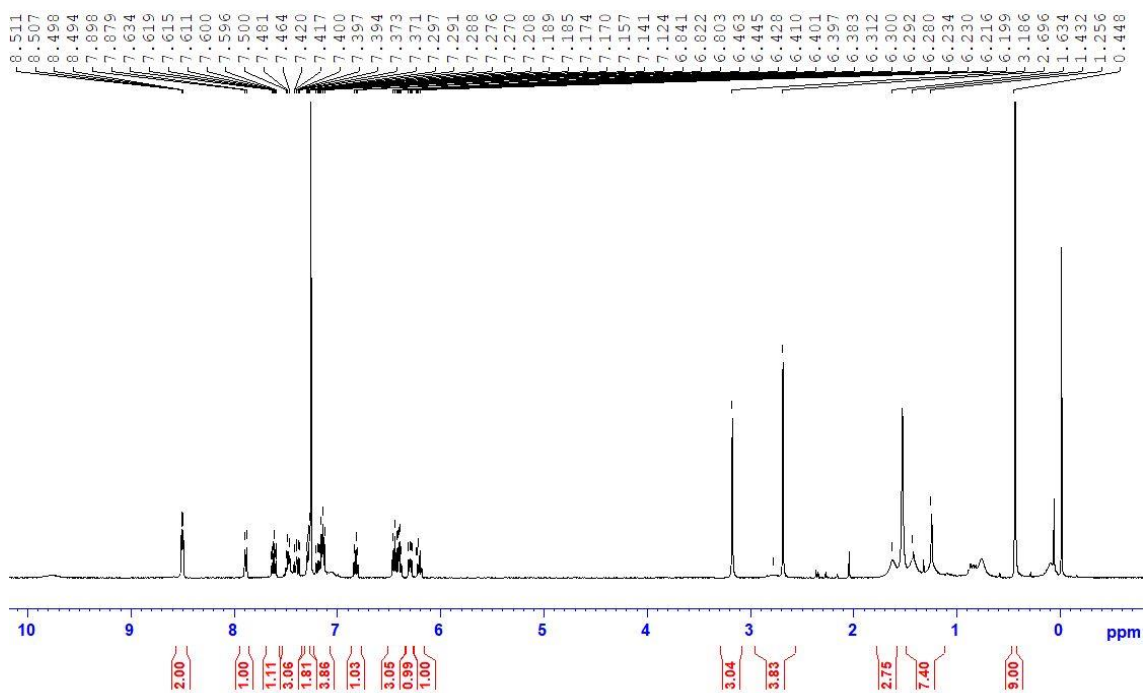


Figure 40. C4 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。



Space group $P2_12_12_1$
 $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0694$, $GOF = 1.059$

Figure 41. C5 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と単結晶 X 線結晶構造解析の結果。



C5 CIF file.cif

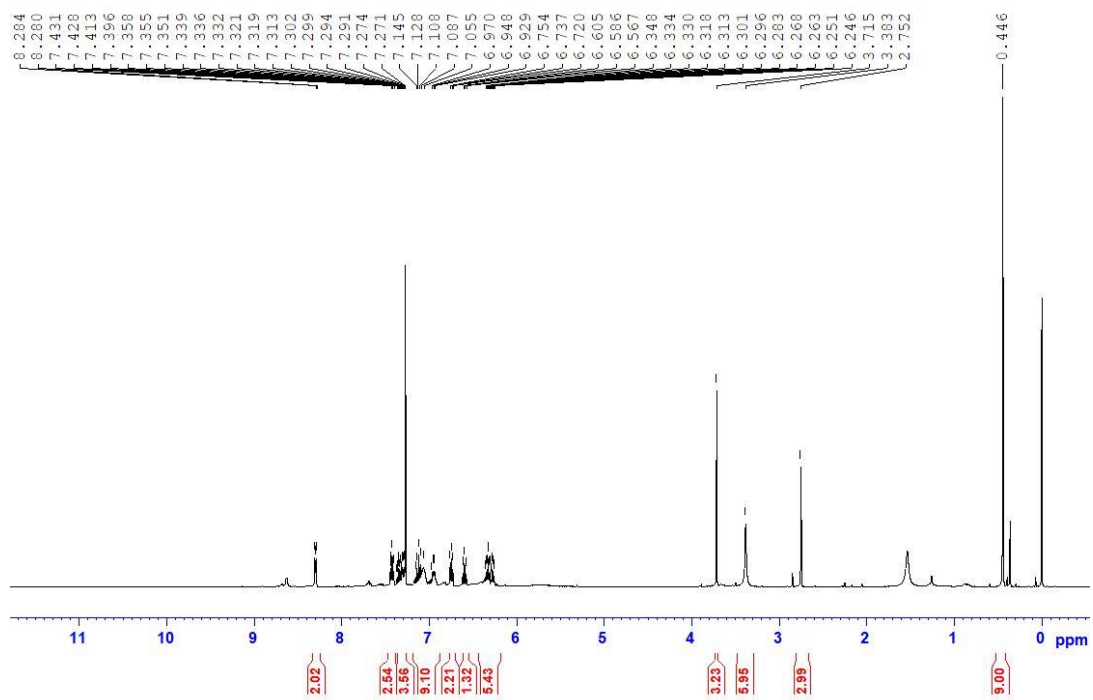
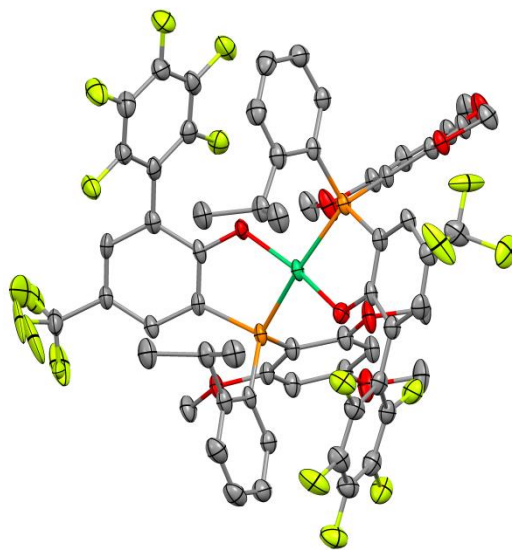


Figure 42. C6 の ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)。



Space group $C2/c$

$R_1 = 0.0644$, $wR_2 = 0.1599$, $GOF = 1.106$

Figure 43. C7 の単結晶 X 線結晶構造解析の結果。



C7 CIF file.cif

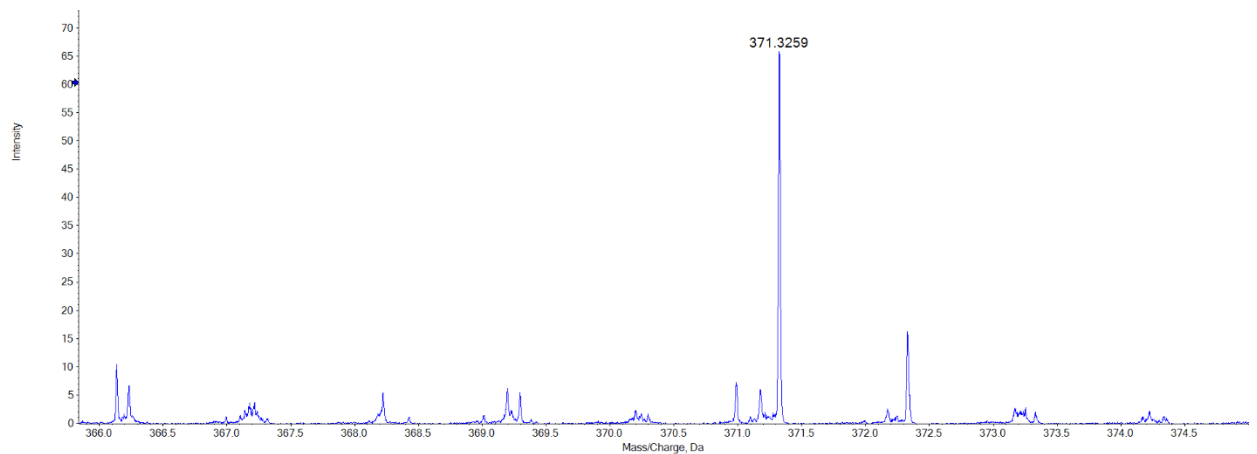
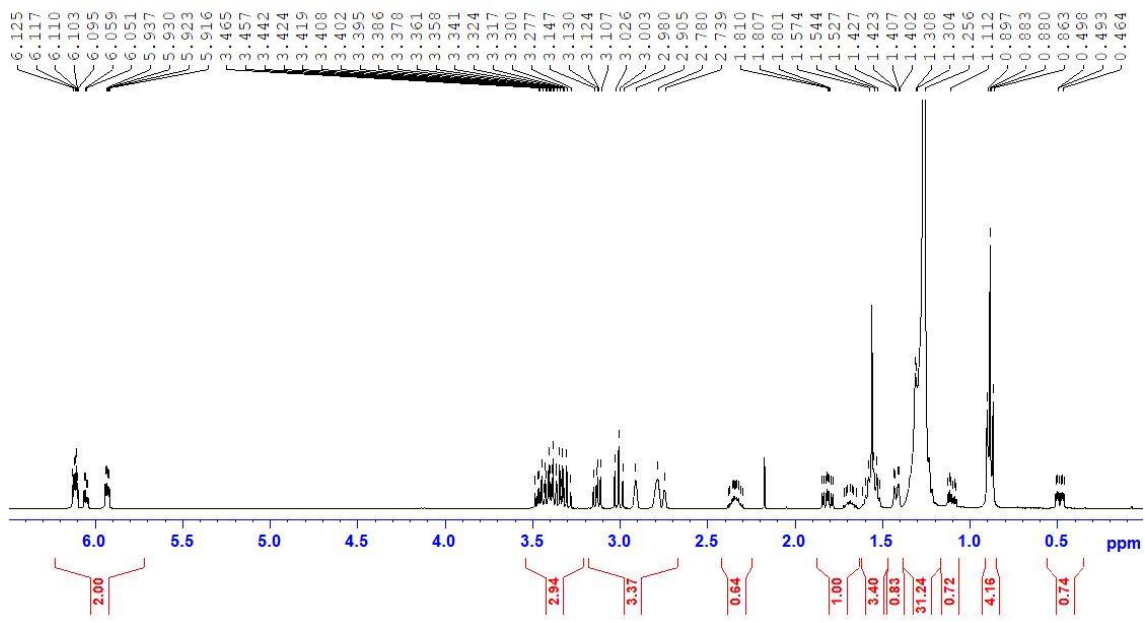


Figure 44. 5-ヘキサデシロキシメチル-2-ノルボルネンの ^1H NMR スペクトル(400 MHz, CDCl_3)と ESI-MASS($[\text{M}+\text{Na}] = 371.339$)。

第 6 章 参考文献

- 1) Min Chen and Changle Chen *ACS Catal.* **2017**, 7, 1308–1312
- 2) Tao Liang and Changle Chen *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 14913–14919
- 3) Z. Jian et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 2062 – 2075
- 4) Jian Xia et al. *Organometallics* **2019**, 38, 1118–1126
- 5) Yohei Konishi et al. *ACS Macro Lett.* **2018**, 7, 213–217
- 6) Bruce S. Xin et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3611–3614
- 7) Laurence Piche et al. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3277–3285
- 8) Zixia Wu, Min Chen, and Changle Chen *Organometallics* **2016**, 35, 1472–1479
- 9) R. Sugimoto, T. Matsugi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88 1238-1240
- 10) Shengsheng Liu et al. *Organometallics* **2007**, 26, 210-216
- 11) Javier Magano and Sebastien Monfette *ACS Catal.* **2015**, 5, 3120–3123
- 12) Mitsuru Nakano Advances in Olefin Polymerization Using Homogeneous Transition Metal Complexes
- 13) Ryo Nakano et al. *ACS Catal.* **2016**, 6, 6101–6113
- 14) Lidong Li et al. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 367–374

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導いただいた杉本隆一教授には、研究への心構えや適切な助言を頂き、国際学会等への参加もさせて頂きました。心より御礼申し上げます。また、試薬の購入や実験に関する助言、熱心なディスカッションをしていただいた三井化学株式会社の共同研究チームの方々にも深く感謝しています。そして、二年間研究生生活を共にした杉本研究室の先輩、同輩 及び後輩の皆様にお礼申し上げます。二年間ありがとうございました。