

水相／有機相二相系での高選択的ヒドロホルミル化反応 (1) －Xanthene 骨格を有する新規水溶性ホスフィン配位子の探索－

日大生産工 (院) ○小林 修
日大生産工 清水 正一・佐々木 保之

1. 緒言

ヒドロホルミル化は工業的に最も大規模な均一系触媒プロセスの一つであり、世界で年間 600 万トン以上ものアルデヒドが生産されている。

なかでも、水溶性配位子であるトリフェニルホスフイントリスルホナト (TPPTS) の Rh 錯体を触媒とした水相中でのプロピレンのヒドロホルミル化反応は、Ruhrchemie/Rhône-Poulenc プロセス¹として知られ、工業的に成功した最初の環境調和型反応プロセスの一つである。このプロセスでは、反応溶媒は水だけであり生成したブタナールは水に対する溶解度が小さいため有機相を形成し、分液という簡単な操作で生成物の有機相と触媒が固定化された水相を分離できる。そのため、水に対してある程度の溶解度のあるオレフィンには極めて有効であるものの、水に溶解しない長鎖のオレフィンに関しては適用できない。そこで、最近になって水溶性ホスト化合物を用いることにより、ゲスト分子として基質を水相中へ移動させるという逆相間移動触媒作用 (IPTC) を利用してこの課題を克服した方法が幾つか報告されている。当研究室においても逆相間移動触媒としてカリックス[4]アレーンをプラットフォームとする新規水溶性ホスフィン配位子を合成し、その Rh 錯体を水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応の触媒として用いる比較の実用性の高い反応系の開発に成功している²。しかし、いずれの方法においても直鎖アルデヒド選択性は十分ではなく解決すべき課題として残っている。

一方、有機溶媒を用いる均一系のヒドロホルミル化反応では、直鎖アルデヒド選択性の向上を目指した研究が活発に続けられ、最近大きな

進展があった。Casey ら³によって、配位子の性質を表すパラメーターとしてバイトアングル（二座配位子と金属のなす角 β ）の概念が導入された。二座配位子を用いてバイトアングルを 120 °付近に制御すれば、直鎖アルデヒド選択性が飛躍的に向上することがわかってきた。そこで、その二座配位子を親水性基で修飾し、水相／有機相二相系反応へ発展させる試みも行われている⁴。しかし、高い直鎖アルデヒド選択性が得られたものの、その活性は極めて低く、満足のできるものではなかった。

本研究ではこれらの知見を基に xanthene をその骨格として採用し、逆相間移動触媒として機能するための疎水性反応場を構築するために、さまざまな置換基を導入した新規水溶性配位子をデザイン・合成した。また、水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応へ応用し、最適な配位子構造を検討したので報告する。

2. 実験

1a および **1b** は、それぞれ 9,9-dimethylxanthene を出発原料として 4,5-ジブromo化、リチオ化、PhPCl₂ との反応、続いて **4a**, **4b** のリチオ化体との反応により合成した。**2a**, **3** は同様に 4,5-ジブromo化後、それぞれ数段階の反応を経て合成した。次に、これらを水溶性とするためにそれぞれ適度にスルホン化を行い、目的化合物を得た。なお、スルホン化合物は最も可能性の高い構造を示してある。また、**1c**, **2b** は diphenyl ether を出発原料としてそれぞれ 2 段階の反応を経て合成した。例として **5a**, **5b** の合成経路とその他に合成したスルホン化前の目的化合物前駆体の構造を **FIGURE 1** に示した。

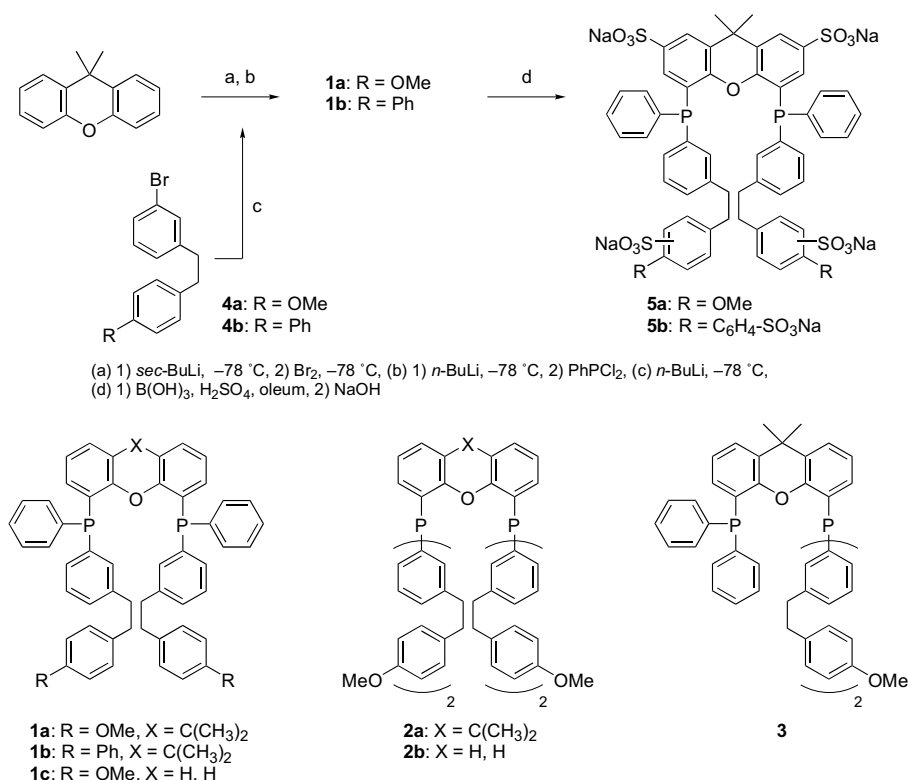


FIGURE 1

また、これら配位子を有機相均一系および水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応に応用することで、その特性を評価した。

3. 結果および考察

本研究において、9,9-dimethylxanthene および diphenyl ether からさまざまな配位子をデザイン・合成し、有機相均一系および水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応に応用したところ、TABLE 1 に示したような結果が得られた。

TABLE 1. Hydroformylation of 1-Octene^a.

Ligand / $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$				
CO/H ₂				
CHO + CHO				
Entry	Ligand	Solvent	Yield [%] ^{d, e}	<i>l/b</i> ^f
1 ^b	1a	toluene	78.3	39.5
2 ^c	5a	H ₂ O	8.3	7.2

^a Reaction conditions: Olefin/P/Rh = 500/8/1, CO/H₂ = 1/1, *t* = 12 h. ^b 10 atm, 80 $^{\circ}\text{C}$. ^c 14 atm, 120 $^{\circ}\text{C}$. ^d Determined by GC analysis. ^e Yield of aldehydes. ^f Ratio (linear/branched) includes all branched aldehydes.

目的化合物前駆体である 1a を用いて有機相均一系ヒドロホルミル化反応を行ったところ *l/b* 比が 39.5 と非常に高い直鎖アルデヒド選択性を示し、加えて高活性な配位子であることがわかった。また、そのスルホン化物である 5a を用いて水相／有機相二相系ヒドロホルミル化反応を行ったところ、有機相均一系ヒドロホルミル化反応に比べると直鎖アルデヒド選択性が劣るものの、水相／有機相二相系でも比較的大きな *l/b* 比 (7.2) を与えることが明らかとなった。しかし、触媒活性など改善の余地があり、今後さらなる配位子構造の最適化や反応条件に関して検討が必要である。

4. 参考文献

- 1) Kuntz, E. G. *CHEMITECH*, **1987**, 570–575.
- 2) Shimizu, S.; Shirakawa S.; Sasaki, Y.; Hirai C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1256–1259.
- 3) Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299–304.
- 4) Goedheijt, M. S.; Hanson, B. E.; Reek, J. N. H. Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1650–1657.