

アリルアルコールのヒドロホルミル化反応 におけるロジウム錯体触媒の配位子の研究

小 栗 元 宏
野 田 俊 樹
青 山 隆 充

The Effect of Ligands on the Activity and Product Selectivity of the Rhodium Complex Catalysts for the Hydroformylation of Allyl Alcohol

Motohiro OGURI
Toshiki NODA
Takamichi AOYAMA

The effect of ligands on the activity as well as the *normal/iso* product selectivity of the rhodium complex catalysts has been investigated for the hydroformylation of allyl alcohol. Trivalent phosphorus compounds such as phosphines and phosphites were found to be satisfactory as ligands to enhance the catalytic activity. The *normal/iso* selectivity could be well correlated with electronic and steric parameters of the phosphine ligands, the latter parameters having been newly introduced on the basis of our molecular mechanical calculations. Based on this relationship, non-bulky phosphines such as PMePh_2 and PMe_2Ph were selected as satisfactory ligands to realize the high *normal/iso* product ratios.

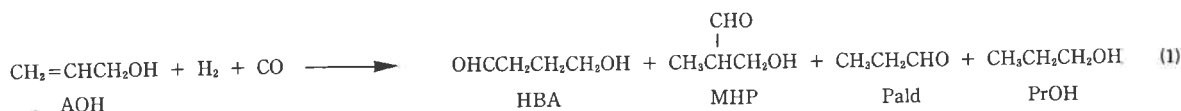
1. はじめに

1,4-ブタンジオール (1,4-BDO) は、PBT 樹脂やウレタン原料として、ポリエステルポリオール、架橋剤に使用されるだけでなく、THF やその重合体である PTMG の原料として、重要な化合物である。工業的な 1,4-BDO の製造法は、長年アセチレンを出発原料とする Reppe 法¹⁾であったが、ブタジエンをアセトキシ化する新規なブタジエン法²⁾が開発され、工業化されている。また、プロピレンを出発原料とし、アリルアルコール (AOH) を経由する AOH 法も開発され、1991年に米国で工業化された³⁾。

AOH 法は、安価なプロピレンを出発原料とすることから、工業的には有利なルートであるが、主反応である

AOH のヒドロホルミル化反応に於いて、直鎖と分岐したヒドロキシアルデヒドが生成し、その直鎖生成物の収率が高々80%と低く、これを改善することが大きな課題となっている⁴⁾。即ち、AOH のヒドロホルミル化反応では、直鎖生成物の4-ヒドロキシブチルアルデヒド (n 体、HBA)、分岐生成物の2-メチル-3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド (*iso* 体、MHP) が生成する他、AOH の異性体であるプロピオンアルデヒド (Pald)、AOH が水素化された n-プロパノール (PrOH) が副生する(式1)。

AOH のヒドロホルミル化反応は、温和な条件で進行することや、n 体の選択性が比較的高いことから、Rh 錯体触媒が用いられ、反応の諸因子について、Pittman⁵⁾ や荒井⁶⁾ により詳細に検討されている。しか



し、Rh 錯体触媒の配位子について、系統的に検討された研究は少ない。

著者らは、AOH のヒドロホルミル化反応を対象として、Rh 錯体触媒の配位子について検討を加え、触媒活性、 n/iso 比に及ぼす配位子の種類、構造について若干の知見を得たので報告する。

2. 実 験

(1) 試 薬

- (1) AOH: 東京化成工業社製特級品 (純度 >99%) をそのまま使用した。
- (2) Rh(CO)₂(acac): エヌ・イーケムキャット社製。
- (3) 配位子: P(C₆H₄F-p)₃, P(C₆H₄Cl-p)₃, P(C₆H₄CF₃-p)₃ は、文献記載の手法⁷⁾により合成し、その他は、市販品をそのまま用いた。
- (4) 水素: テイサン社製。
- (5) 一酸化炭素: 高千穂商事社製。
- (6) トルエン: 東ソー社製。

(2) ヒドロホルミル化反応

温度計、攪拌装置、ガスの入口と出口を備えた 300 ml の電磁攪拌機付ステンレス製オートクレーブに、所定量の Rh 錯体、配位子及びトルエン (150 ml) を仕込んだ。容器内の空気を窒素及び水素/一酸化炭素の混合ガスで充分置換した後、マスフローメーターによりガス組成を所定比に保ちながら供給し、自動圧力調整器 (多摩精器工業社製) により圧力を調整した。攪拌速度を 1000 rpm とし、所定の反応温度に達したのち、供給ポンプを起動させ、所定時間に AOH を連続的に加えた。AOH 供給終了後、さらに、30分間攪拌し、反応を完結させた。出口ガスをドライアイス/エタノールトラップに導き、伴う生成物を捕集した。反応終了後、反応器を冷却し、オートクレーブの反応液と、出口ガスに伴なわれた生成物を、内部標準法により、ガスクロマトグラフィーで分析した。

(3) 分 析

(1) ヒドロホルミル化反応液の分析

ガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC-14A)、Column: TC-WAX 80~220°C、Detector: 225°C、Injector: 220°C、内部標準物質: カプロン酸エチル。

AOH 転化率、各生成物の選択率、及び、 n/iso 比は、次式に従って計算した。尚、Pald は、MHP と同一の

中間錯体を経由して生成することが知られており⁶⁾、Pald を *iso* 生成物に含めて計算した。

AOH 転化率 (mol%)

$$= \frac{\text{供給 AOH} - \text{未反応 AOH}}{\text{供給 AOH}} \times 100$$

各生成物の選択率 (mol%)

$$= \frac{\text{各生成物}}{\text{供給 AOH} - \text{未反応 AOH}} \times 100$$

n/iso 比 (モル比)

$$= \frac{\text{HBA}}{\text{MHP} + \text{Pald}}$$

(2) 反応生成物の同定

Pald と PrOH は、ガスクロマトグラフィーによる標品との保持時間の一致、および、GC-MS により同定した。HBA と MHP は、標品を得にくいこと、会合によるマススペクトルの不明確さのため、ヒドロホルミル化反応液をさらに水素化して、対応するジオールに導き、ガスクロマトグラフィーによる標品との保持時間の一致、および、GC-MS により確認した。

GC-MS (日本電子製 GMS-DX303 型)

(4) ホスフィンの立体的効果を表すパラメーター $n-\theta$ 値の計算方法

分子力学計算を用い、ホスフィン (PX₁X₂X₃, X: アルキルまたはフェニル基) の構造を最適化し、最安定構造をホスフィンの三次元構造とした。Rh(0)-PX₁X₂X₃

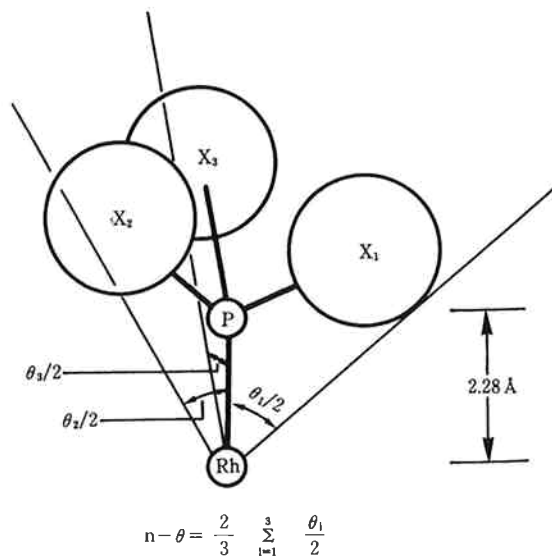


Fig. 1 Calculation method for the steric parameter $n-\theta$ of phosphine compounds.

錯体 (Fig. 1) をモデルに、Rh-P 結合距離を 2.28 Å とし、Rh-P 結合を中心に、置換基 X_i の最も外側の原子のファンデルワールス半径と接触する頂角より $\theta_i/2$ を求め、式 2 から、立体的効果を表すパラメーター $n-\theta$ 値を計算した。H のファンデルワールス半径は、1.00 Å を採用した。

$$n-\theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (2)$$

計算機 (アップル社製 Macintosh II ci 型、プログラム: CAChe Ver. 2.8)。

3. 結果と考察

(1) 配位子の配位元素の影響

オレフィンのヒドロホルミル化反応において、Rh 錯体触媒の配位子は、VA 族元素を配位元素とする化合物が用いられている。Rh 錯体触媒の配位子の配位元素を変え、AOH のヒドロホルミル化反応の活性と選択性に及ぼす影響を検討した (Table 1)。

PPh_3 を用いると、ヒドロホルミル化反応はほぼ定量的に進行し、AOH 転化率 99% を示した。生成物の n/iso 比は 1.67 と中程度の値であり、Pald と PrOH は、本条件下では、殆ど生成しなかった。 $SbPh_3$ は、生成物の n/iso 比 2.97 と高いが、活性は著しく低かった。 NPh_3 と $BiPh_3$ は、いずれも、活性が極端に低く、反応は殆ど進行しなかった。これより、本反応の Rh 錯体の配位子は、リン化合物が好ましいことがわかった。

Carlock は、1-ドデセンのヒドロホルミル化反応を検討し、生成物の n/iso 比は、配位子の塩基度と相関があることを報告している⁸⁾。配位子の塩基度は、配位元素の電気陰性度に関係するので、本反応の n/iso 比と配位

Table 1 Effect of various ligands on the activity and selectivity

No.	Ligand	AOH Conv. [%]	Selectivity [mol%]				n/iso	$\chi^a)$
			HBA	MHP	Pald	PrOH		
1	NPh_3	5.0	6.0	1.2	90.6	2.1	0.06	3.1
2	PPh_3	99.0	62.2	36.5	0.4	0.0	1.67	2.1
3	$AsPh_3$	26.9	67.0	20.8	8.2	0.3	2.40	2.2
4	$SbPh_3$	2.4	73.4	9.4	15.3	1.8	2.97	1.8
5	$BiPh_3$	0.4	0.0	0.0	84.4	15.6	0.00	1.7

Rh(CO)₂(acac) 2.0 m mol/L, Ligand/Rh=20.0, Pressure 4.0 kg/cm²G, AOH feed 350 m mol/h, H₂/CO=1.0 (CO=440 Nmℓ/min).

a) Allred-Rochow's electronegativity.

Table 2 Effect of phosphorus ligands on the activity and selectivity

No.	Ligand	AOH Conv. [%]	Selectivity [mol%]				n/iso
			HBA	MHP	Pald	PrOH	
1	Ph_3P	99.0	62.2	36.8	0.5	0.1	1.67
2	$(PhO)_3P$	96.1	53.9	40.2	1.9	0.1	1.28
3	$Ph_3P=O$	3.0	2.9	1.3	92.0	1.2	0.03
4	$(PhO)_3P=O$	5.5	4.1	1.0	89.9	1.6	0.04
5	—	3.8	4.9	2.1	89.4	3.7	0.05

Rh(CO)₂(acac) 2.0 m mol/L, Ligand/Rh=20.0, Pressure 4.0 kg/cm²G, AOH feed 350 m mol/h, H₂/CO=1.0 (CO=440 Nmℓ/min).

元素の電気陰性度 χ を比較したが、相関は認められなかった (Table 1)。これは、配位子から Rh への電子供与だけではなく、Rh から配位子への逆供与や、配位子の立体的因子など、他の要因が関与するためと推定される。

(2) 配位リンの結合様式と価数の影響

フェニル、および、フェノキシ基を有するリン配位子を用い、Rh 錯体触媒に対する配位リンの結合様式と価数の影響を調べた (Table 2)。

Ph_3P や $(PhO)_3P$ の三価のリン配位子は活性が高く、ヒドロホルミル化反応はほぼ定量的に進行し、AOH 転化率は、96%以上となった。

一方、五価の $Ph_3P=O$ や $(PhO)_3P=O$ は活性が極端に低く、AOH 転化率は 6%以下であり、これは、リン配位子を添加しない系とほぼ同じ結果であった。三価のリンは、リンが配位元素となるが、五価のリンは、飽和であることから、配位力の弱い酸素が配位元素とならざるをえない。それ故、五価のリン化合物は、前駆体の Rh(CO)₂(acac) と配位交換できず、リン配位子を含む活性種を形成できないため、低活性になったと考えられる。従って、リン配位子では、三価のホスフィンが適当であることが解った。

α -オレフィンのヒドロホルミル化反応では、 $(PhO)_3P$ は、 Ph_3P よりも n/iso 比を大きくすることが知られている⁹⁾。本反応では、 $(PhO)_3P$ の n/iso 比は Ph_3P の場合より小さく、 α -オレフィンと逆の結果となった。

(3) ホスフィンの置換基の影響

アルキルホスフィン、フェニルホスフィンおよびアルキル基とフェニル基を有するアルキルフェニルホスフィン配位子を用い、AOH のヒドロホルミル化反応への影響を検討した (Table 3)。

Table 3 Effect of phosphine ligands on the activity and selectivity

No.	Ligand ^{a)}	AOH Conv. [%]	Selectivity [mol%]				<i>n/iso</i>	$\nu^b)$ [cm ⁻¹]	$\theta^c)$ [deg.]
			HBA	MHP	Pald	PrOH			
1	P(<i>i</i> -Pr) ₃	84.3	41.2	54.7	1.1	0.0	0.77	2059.2	160
2	PCy ₃	48.2	46.2	51.9	1.4	0.0	0.87	2056.4	170
3	P(<i>n</i> -octyl) ₃	26.1	54.2	40.2	1.9	0.1	1.29	—	132
4	P(<i>n</i> -Bu) ₃	35.8	54.2	38.9	1.0	0.1	1.35	2060.3	132
5	P(<i>n</i> -Pr)Ph ₂	95.4	60.1	38.7	0.5	0.0	1.53	—	140
6	PEt ₂ Ph	60.9	61.0	37.8	0.4	0.0	1.60	2063.7	136
7	PEtPh ₂	92.9	61.3	37.9	0.4	0.0	1.60	2066.7	140
8	PMe ₂ Ph	4.8	70.4	14.6	15.1	0.0	2.38	2065.3	122
9	PMePh ₂	55.4	74.4	24.8	0.5	0.0	2.94	2067.0	136
10	P(C ₆ H ₄ Me- <i>o</i>) ₃	5.8	4.9	2.6	92.5	0.0	0.05	2067.2	194
11	P(C ₆ F ₅) ₃	1.6	12.4	0.0	87.6	0.0	0.14	2090.9	184
12	P(C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>) ₃	96.5	59.4	39.4	0.5	0.1	1.49	2066.1	145
13	P(C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>) ₃	98.9	61.0	38.0	0.3	0.1	1.59	2066.7	145
14	P(C ₆ H ₄ F- <i>p</i>) ₃	96.8	61.5	36.7	0.9	0.1	1.64	2071.3	145
15	PPh ₃	99.0	62.2	36.8	0.5	0.1	1.67	2068.9	145
16	P(C ₆ H ₄ Me- <i>m</i>) ₃	99.9	62.2	36.5	0.4	0.0	1.68	2067.2	160
17	P(C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>) ₃	98.9	64.1	33.4	1.7	0.1	1.83	2072.8	145
18	P(C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>) ₃	96.5	66.3	28.3	3.9	0.1	2.05	—	145

Rh(CO)₂(acac) 2.0 m mol/L, Ligand/Rh=20.0, Pressure 4.0 kg/cm²G, AOH feed 350 m mol/h, H₂/CO=1.0 (CO=440 Nm³/min).

a) Me: methyl, Et: ethyl, Pr: propyl, Bu: butyl, Cy: cyclohexyl, Ph: phenyl.

b) Tolman's electronic parameter¹⁰⁾, c) Tolman's steric parameter¹⁰⁾.

トリアルキルホスフィン配位子は、アルキル基の長さ、分岐の有無、線状か環状かなどによって、活性が大きく変化するが、全般的に活性レベルは低い。ヒドロホルミル化反応では、*iso* 選択性が比較的高く、P(*i*-Pr)₃ は、本研究の中で、最も高い MHP 選択率54.7%を示した。

フェニルホスフィン配位子では、パラ、および、メタ置換フェニルホスフィンを用いると、活性は極めて高く、ヒドロホルミル化反応は、ほぼ定量的に進行した。生成物の *n/iso* 比は、フェニル基の置換基により変化し、置換基の電子吸引性が高くなると、*n/iso* 比は増加した。特に、電子吸引性の高い CF₃ 基をパラ位に有する P(C₆H₄CF₃-*p*)₃ は、高い *n/iso* 比 2.05を与えた。

一方、オルト置換フェニルホスフィンでは、活性が著しく低く、ヒドロホルミル化反応は殆ど進行せず、異性化のみが起こった。オルト置換フェニル基は、立体的に嵩高いため、Rh(CO)₂(acac) と配位交換できず、ホスフィン配位子を含む活性種を形成できないためと推定される。

アルキル基とフェニル基を有するホスフィン配位子では、アルキル基の数と種類により、活性および *n/iso* 比

は著しく変化した。PMe₂Ph と PMePh₂ では、*n* 選択性が高く、特に、PMePh₂ は *n/iso* 比 2.94を示した。しかし、これらは活性が低く、特に、PMe₂Ph では、錯形成されているにもかかわらず、活性が極めて低かった。Me 基を Et 基や *n*-Pr 基に代えると、活性は著しく向上したが、*n/iso* 比は低下した。

(4) ホスフィンの立体的効果と電子の効果

以上のように、ホスフィンの置換基によって、Rh 錯体触媒の活性や、*n/iso* 選択性は大きく変化するが、これは、ホスフィンの置換基が配位するリン原子の電子密度(電子的效果)と立体的環境(立体的効果)を変化させるためと考えられる。Tolman は、ホスフィンの電子的效果を表すパラメーターとして、 ν 値、また、立体的効果を表すパラメーターとして、 θ 値を提案している¹⁰⁾。 ν 値は、Ni(CO)₃L 錯体(L:ホスフィン)のカルボニル基の赤外線吸収波数で定義され、 ν 値が大ならば、ホスフィンの電子供与性は小さいことを意味する。また、 θ 値は、Ni(0)-L 錯体をモデルに、P原子と Ni 原子の距離を 2.28 Å としたときのホスフィン配位子の

広がり、円錐角で表すことによって定義され、 θ 値が大ならば、ホスフィン配位子が、立体的に嵩高いことを意味する。

一般に、ホスフィン配位子の電子的効果と立体的効果は、配位子によっては相互に関連し、独立したパラメーターとして扱え難いが、著者らは、まず立体的な嵩高さがほぼ等しいと考えられるパラ置換フェニルホスフィン配位子に用い、 n/iso 比に及ぼす電子的効果を調べた (Fig. 2)。

その結果、パラ置換フェニルホスフィンの ν 値と n/iso 比に良い相関が認められ、 ν 値が大きくなると、 n/iso 比が増加した。即ち、電子供与性が、より小さいホスフィン配位子ほど、 n/iso 比を増加させた。電子供与性の小さいホスフィン配位子は、Rh の電子密度を相対的に低下させ、Rh と AOH の結合距離を短くする。その結果、立体障害のより少ない AOH の β 位が優先的に配位し、直鎖のヒドロキシアルデヒド (HBA) が生成されるためと考えられる。

一方、トリアルキル、および、アルキルフェニルホスフィンでは、 ν 値と n/iso 比に相関はみられなかった (Fig. 3)。これらのホスフィン配位子では、電子的効果よりも立体的効果が大きいためと考えられる。そこで、立体的効果を表す θ 値と n/iso 比を比較したが、強い相関は認められなかった。この原因として、Tolman の θ 値は、CPK 分子模型からホスフィンの三次元構造を特定しているため、精度が不十分なことが考えられる。

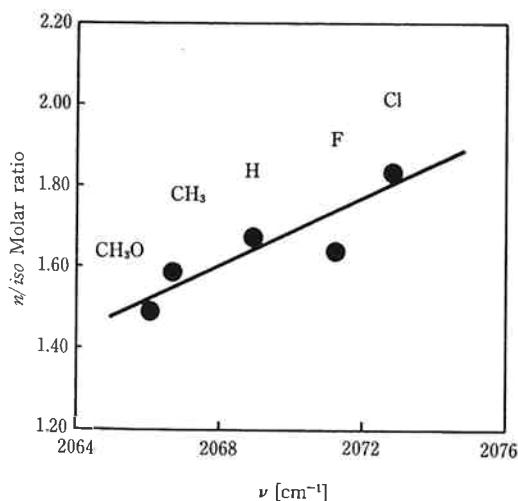


Fig. 2 Relationship between n/iso selectivity and electronic parameter ν of tris (p-substituted phenyl) phosphines.

Rh(CO)₂(acac) 2.0 m mol/L, Pressure 4.0 kg/cm²G, Ligand/Rh=20.0, AOH feed 350 m mol/h, H₂/CO=1.0.

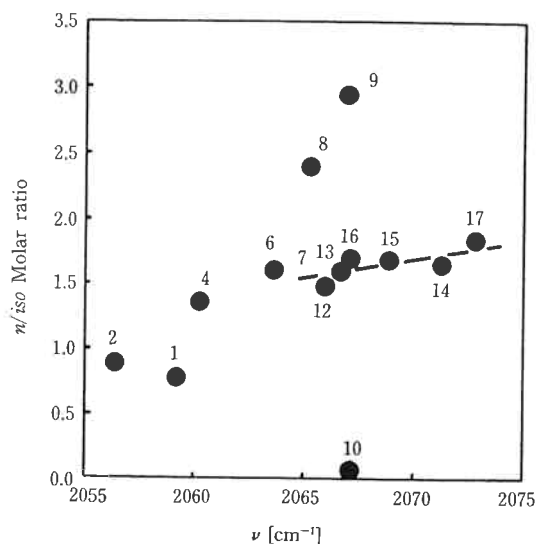


Fig. 3 Relationship between n/iso selectivity and electronic parameter ν of phosphine ligands.

Rh(CO)₂(acac) 2.0 m mol/L, Pressure 4.0 kg/cm²G, Ligand/Rh=20.0, AOH feed 350 m mol/h, H₂/CO=1.0.

1: P(i-Pr)₃, 2: PCy₃, 4: P(n-Bu)₃, 6: PEt₂Ph, 7: PEtPh₂, 8: PMe₂Ph, 9: PMePh₂, 10: P(C₆H₄Me-o)₃, 12: P(C₆H₄OMe-p)₃, 13: P(C₆H₄Me-p)₃, 14: P(C₆H₄F-p)₃, 15: PPh₃, 16: P(C₆H₄Me-m)₃, 17: P(C₆H₄Cl-p)₃.

(5) 新しいパラメーター ; $n-\theta$ 値の計算

タンパク質等の巨大分子の構造決定に利用されている分子力学計算 (CAChe Ver. 2.8) を用い、高い精度でホスフィンの三次元構造を特定し、立体的効果を表す新しいパラメーター $n-\theta$ 値を計算した。得られた $n-\theta$ 値を Table 4 に示す。

PPh₃ の $n-\theta$ 値は、Tolman の θ 値と良く一致した。パラ置換フェニルホスフィンの $n-\theta$ 値も、PPh₃ の $n-\theta$ 値にほぼ一致し、先の電子的効果の検討において、種々のパラ置換フェニル基を有するリン配位子は、ほぼ同じ立体的効果を持つとした仮定が、妥当であることを示している。

P(i-Pr)₃ や PCy₃ の $n-\theta$ 値も、 θ 値と比較的近い値が得られた。これらのホスフィン配位子は、比較的剛直な構造をとっているため、分子模型や分子力学計算で最適化しても、三次元構造に差が生じ難いためと考えられる。

しかし、炭素数 2 以上の直鎖アルキル基を有するアルキルホスフィンや、アルキルフェニルホスフィンの $n-\theta$ 値は、Tolman の θ 値と一致せず、15度以上も大きくなった。

これらのホスフィンは、いずれも、自由度の高い直鎖

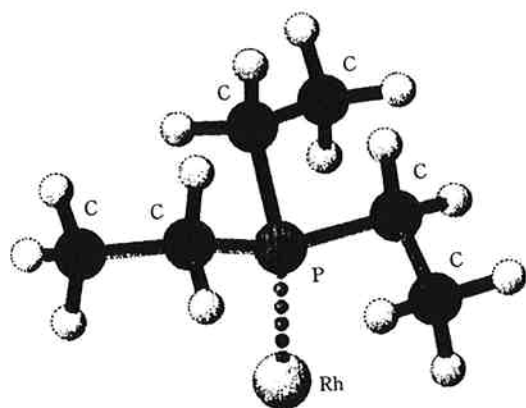
Table 4 New steric parameters $n-\theta$ for phosphines

Phosphine	$n-\theta^a)$ [deg.]	$\theta^b)$ [deg.]
PMe_3	110	118
PEt_3	153	132
$\text{P}(\text{n-Pr})_3$	153	132
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	161	132
PCy_3	163	170
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	165	160

PMe_2Ph	128	122
PMePh_2	129	136
$\text{P}(\text{n-Pr})\text{Ph}_2$	139	140
PEtPh_2	140	140
PEt_2Ph	154	136

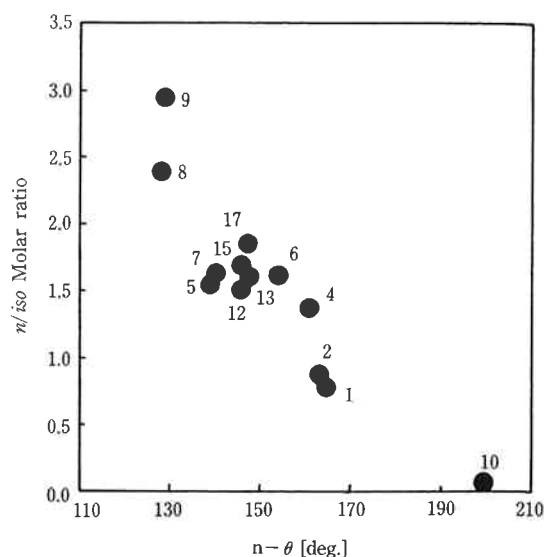
PPh_3	146	145
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-p})_3$	146	145
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p})_3$	147	145
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p})_3$	148	145
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-o})_3$	200	194

a) New values from this work.

b) Values proposed by Tolman¹⁰⁾.Fig. 4 Steric configuration of Rh-PEt_3 calculated by molecular mechanics.

アルキル基を2個以上有しているため、多くの幾何異性体が存在し、その三次元構造を分子模型から特定することは難しい。そのため、Tolman は、 θ 値が最小となるように自由度のある置換基をたたみ込み、最小構造をホスフィンの三次元構造と定義した。

しかし、著者らが、これらのホスフィン分子力学計算により最適化すると、例えば、 PEt_3 の三次元構造は、 Rh-P 軸に対し、エチル基の C-C 軸のねじれ角を、いづれも、58度とする構造となった。即ち、エチル基は、 θ 値が最小となるようにたたみ込まれているのではな

Fig. 5 Relationship between n/iso selectivity and steric parameter $n-\theta$ of phosphine ligands.

$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 2.0 m mol/L, Pressure 4.0 kg/cm²G, Ligand/Rh=20.0, AOH feed 350 m mol/h, $\text{H}_2/\text{CO}=1.0$.

1: $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, 2: PCy_3 , 4: $\text{P}(\text{n-Bu})_3$, 5: $\text{P}(\text{n-Pr})\text{Ph}_2$, 6: PEt_2Ph , 7: PEtPh_2 , 8: PMe_2Ph , 9: PMePh_2 , 10: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-o})_3$, 12: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-p})_3$, 13: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p})_3$, 15: PPh_3 , 17: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p})_3$.

く、エチル基どうしの立体反発により、むしろ広がった構造をとっていることがわかった (Fig. 4)。同様に、炭素数2以上の直鎖アルキル基を2個以上含むホスフィン、例えば、 PBu_3 、 PEt_2Ph 等も $n-\theta$ 値が大きく、これまで考えられているよりも、嵩高い配位子であることがわかった。

〔6〕 パラメーター； $n-\theta$ 値と選択性との相関

新規に求めたパラメーター； $n-\theta$ 値と AOH のヒドロホルミル化反応の n/iso 比をプロットし、Fig. 5 に示す。

立体的効果を表す $n-\theta$ 値と n/iso 比との間には、良い相関関係が認められた。Tolman の θ 値では、整理できなかった関係が、分子力学計算で最適化した立体的効果を示すパラメーター； $n-\theta$ 値を用いることによって整理できることが明らかとなった。即ち、 $n-\theta$ 値が小さく、立体的に嵩の小さいホスフィンほど、高い n/iso 比を与えた。例えば、 $n-\theta$ 値が129度と小さい PMePh_2 は、 n/iso 比が2.94と著しく大きい値を示し、 $n-\theta$ 値が163~165度の比較的嵩高い PCy_3 や $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ では、 n/iso 比は0.7~0.9と低下した。また、 $n-\theta$ 値が200度と最も

大きい $P(C_6H_4CH_3-o)_3$ は、最小の n/iso 比0.05を示した。

(7) 触媒活性種の考察

一般に、中心金属まわりが立体的に混みあっているほど、立体的に小さい直鎖状の生成物を与えると考えられる。しかし、本ヒドロホルミル化反応において、嵩の小さいホスフィンが高い n/iso 比を与えた。この事実は、触媒活性と n/iso 選択性を、一つのホスフィン分子の立体構造のみで議論すべきではなく、ホスフィンが多配位した Rh 錯体触媒の活性種の構造と、中心金属まわりの立体的環境から考察すべきことを示唆している。それでは、触媒活性種と、配位子としてのホスフィン分子は、どのような関連にあるのだろうか。

Moser らは、 PPh_3 を配位子とする Rh 錯体触媒の活性種を検討し、活性種は、ホスフィン配位子が Rh に二配位した $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ であり、ホスフィンが三配位した $HRh(CO)(PPh_3)_3$ は存在しないことを報告した¹¹⁾。これは、 PPh_3 が比較的嵩高いためホスフィンどうしの立体反発により、Rh 錯体が、三配位では安定に存在できないためと考えられる。また、 PCy_3 のような嵩高いホスフィンは、Rh 錯体合成時に配位するホスフィン数が、 PPh_3 より少ないことが知られている¹²⁾。これは、ホスフィンどうしの立体反発が、 PPh_3 よりもさらに大きくなるためと考えられる。

本研究で、高い n/iso 選択性を示した $PMePh_2$ は、極めて $n-\theta$ 値が小さく、立体的にコンパクトである。それ故、 $PMePh_2$ では、ホスフィンどうしの立体反発は小さいと考えられ、活性種は、三つのホスフィンが配位した $HRh(CO)(PMePh_2)_3$ と考えられる。 $HRh(CO)(PMePh_2)_3$ は、中心金属廻りの空間が混み合っているため、Rh 錯体に配位した AOH は、立体障害の小さい AOH の β 位で優先的にヒドロホルミル化され、直鎖のヒドロキシアルデヒド (HBA) の生成が促進されるものと考えられる。

一方、嵩高いホスフィンの場合には、触媒活性種は、二つのホスフィンしか配位させておらず、中心金属まわりは、 iso 体を生成させるに十分な空間を保持していると理解できよう。

以上のように考えると、一般の Rh 錯体の配位子では、嵩高いほど n/iso 比が高いことと、本反応の結果が、矛盾するようであるが、配位子数が増した錯体触媒構造を考えることによって、うまく説明できる。

4. ま と め

AOH のヒドロホルミル化反応において、活性と n/iso 比に及ぼす Rh 錯体触媒の配位子について検討した。

配位子の配位元素は活性に大きく影響し、リンが高い活性を示した。リンの価数も活性に影響し、三価のホスフィンが高活性であった。

ホスフィンの置換基は、リン原子の電子密度 (電子的効果; ν 値) と立体的環境 (立体的効果; θ 値) を変化させ、活性、および、 n/iso 選択性に大きく影響する。即ち、嵩高さが等しいパラ置換フェニルホスフィンでは、ホスフィンの電子的効果を表す ν 値が大きくなるほど n/iso 比は増加した。一方、トリアルキル、および、アルキルフェニルホスフィンの場合は、 ν 値で説明できず、立体的効果を表す θ 値でも整理できなかった。

分子力学計算により新たに求められた立体的効果を表すパラメーター ($n-\theta$ 値) と、 n/iso 比との間に、良い相関が認められた。本反応では、 n/iso 比に対しては、ホスフィンの電子的効果よりも、立体的効果の影響が大きいことがわかった。立体的に小さなホスフィン、例えば、 $PMePh_2$ は高い n/iso 比を与えたが、これは、触媒活性種における配位ホスフィン数を考慮することによって、説明できることが示唆された。

文 献

- 1) *SRI Report*, No. 96, May (1975).
- 2) Y. Tanabe, *Hydrocarbon processing*, Sep., 187 (1981).
- 3) M. Tamura, S. Kumano, *Chemical Economy & Engineering Review*, 12, 32 (1980).
- 4) 竹平勝臣、石川敏雄、*ペトロテック*, 4, 36 (1981).
- 5) C. U. Pittman, W. D. Honnick, *J. Org. Chem.*, 45, 2132 (1980).
- 6) a. 荒井昭治ら、*東洋曹達研究報告*, 25, 1, 3 (1981).
b. 荒井昭治ら、*同誌*, 25, 2, 3 (1981).
- 7) a. K. C. Eapen, C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.*, 15, 239 (1980).
b. T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.*, 60, 716 (1982).
- 8) a. M. R. Lai, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.*, 276, 425 (1973).
b. J. T. Carlock, *Tetrahedron*, 40, 185 (1984).
- 9) R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.*, 34, 327

(1969).

10) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 177, 313 (1977).11) W. R. Moser, *et. al*, *J. Mol. Catal.*, 41, 271

(1987).

12) H. L. M. van Gaal, *et. al*, *J. Organomet. Chem.*,

65, C43 (1974).



著 者

氏名 小 栗 元 宏
Motohiro OGURI
入社 昭和60年4月1日
所属 技術開発本部
化学研究所
有機第一研究室
副主任研究員



著 者

氏名 野 田 俊 樹
Toshiki NODA
入社 平成2年4月1日
所属 技術開発本部
化学研究所
有機第一研究室



著 者

氏名 青 山 隆 充
Takamichi AOYAMA
入社 昭和63年4月1日
所属 技術開発本部
化学研究所
有機第一研究室
副主任研究員