

## 論文の内容の要旨

論文題目 Development and Mechanistic Investigations of  
Oxo-Catalyst Using Ruthenium as a Key Component  
(ルテニウムを鍵とする新しいオキシ触媒の開発と反応機  
構研究)

氏 名 高 橋 講 平

### (0)序

一酸化炭素は石炭や天然ガスから安価に得られる炭素源として様々な化学中間体の合成に用いられる。その一例であるヒドロホルミル化はコバルトまたはロジウム触媒存在下アルケンと水素と一酸化炭素の反応を行い、アルデヒドを合成する反応である。工業的には直鎖体のアルデヒドが重要であり、これは更なる化学変換によりアルコールなどの中間体となり、最終的には洗剤、可塑剤、溶剤へと変換される。これまでの研究により、現在ではロジウムとリン配位子をもちいてこの反応をほぼ量論的かつ高い反応速度で進行させる触媒が開発されている。一方でロジウムは稀少な金属であり、これに代わる金属の探索が近年活発になっている。また、合成されたアルデヒドの一部はアルコールへと変換されるため、アルケンと水素と一酸化炭素から一段階でアルコールを与える触媒も注目を集めている。

本博士論文研究ではこれら課題に対してルテニウムシクロペンタジエニル錯体を鍵とした三つの触媒系を開発した。一つは、シクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子を用いたアルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化触媒、二つ目はヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子によるアルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化・水素化触媒、三つ目はロジウム・ルテニウム混合系によるアルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化・水素化である。また、反応機構を調べ、これらの触媒系を改善するための指針を得た。

### (1)シクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子を用いた直鎖選択的ヒドロホルミル化

ロジウムを用いた場合のヒドロホルミル化は一価ロジウムのモノヒドリド錯体が活性種である。一方、二価のルテニウムジヒドリド錯体は水素化活性種であり、原料のア

ルケンの直接の水素化を進行させてしまう。また、目的物がアルデヒドの場合、系内で生じたアルデヒドの水素化も問題となる。そこで本研究ではこの二つのヒドリド配位子のうち一つをシクロペンタジエニルとすることで水素化を抑えることができるのでは無いかと考えた。また、ロジウムを用いた先行研究においてリン配位子がヒドロホルミル化の直鎖選択性を向上させることが知られているため、同様の効果を期待しこれをルテニウム触媒に添加して反応を行った。その結果、ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウム錯体とかさ高い二座のリン配位子を用いてプロピレンおよび1-デセンと水素・一酸化炭素混合ガスの反応を行うとヒドロホルミル化が良いアルデヒド収率、高い直鎖選択性で進行することがわかった。対照実験を行うと、シクロペンタジエニルがアルケン、あるいはアルデヒドの水素化の抑制に効果的であり、かさ高い二座のリン配位子が高い直鎖選択性に必須であることがわかった。反応機構を明らかにするために、想定される触媒活性種であるペンタメチルシクロペンタジエニルビスホスフィンヒドリドルテニウム錯体を単離し、各種対照実験を行った。末端水素を重水素でラベルした1-デセン-d<sub>2</sub>と上記錯体の量論的な反応を行うと、ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウムビスホスフィンヒドリドルテニウム錯体に対するアルケンの1,2挿入は2,1挿入に比べて有利であり、結果として高い直鎖選択性を示すということが示唆された。また、1-デセン-d<sub>2</sub>のヒドロホルミル化を行うと、重水素の末端炭素から内部炭素上への移動が観測され、反応の律速段階はアルケンの配位挿入では無く、その後の一酸化炭素の配位挿入、または加水素分解であることが示唆された。ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウムをより  $\eta^3$  型の構造をとり易いインデニルルテニウムおよびトリメチルインデニルルテニウムに変えると活性の向上が見られた。よって、 $\eta^3$  型のシクロペンタジエニルが反応の律速段階に関与していると考えられる。この触媒はこれまでに報告されたルテニウムヒドロホルミル化触媒と比較すると高い直鎖選択性、中程度の反応速度である。一方、工業的に用いられるロジウム触媒と比較すると直鎖選択性は同程度、反応速度は低い値である。

## (2) ヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子を用いた直鎖選択的ヒドロホルミル化・水素

一つ目の研究で、シクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子の組み合わせがアルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化に有効であることがわかった。一方、ヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムはアルデヒドを速やかに水素化するがアルケンの水素化は比較的遅い触媒であることがわかっている。そこで、ヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子を組み合わせればこれらの特徴を併せ持つ触媒となり、アルケンから直鎖選択的にアルデヒドが生じ、続くアルデヒド選択的な水素化によりアルコールが一段階で得られるのではないかと考えた。実際の検討は水素と反応してヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムを生じることが知ら

れている前駆体を用いて行った。その結果、1-デセンと水素・一酸化炭素混合ガスの反応により1-ウンデカノールが中程度の収率、高い直鎖選択性で主生成物として得られた。この触媒系はこれまでに報告された直鎖選択的ヒドロホルミル化・水素化触媒と比較すると高い直鎖選択性を示したが、反応速度は低い値である。

### (3) ロジウム・ルテニウム混合触媒系による直鎖選択的ヒドロホルミル化・水素化

先述のルテニウム触媒は高い直鎖選択性は示すものの、アルコール収率、反応速度はこれまでに報告されているものと比較して低い。そこで、より実用的な触媒を開発すべく、ロジウム・ルテニウム混合触媒系を検討した。ロジウム/ビスホスフィン触媒はアルケンのヒドロホルミル化を高い選択性と反応速度で進行させる。一方、先述したようにヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムはアルデヒドをアルケンよりも優先的に水素化する。そこで、これらを混合して用いることでアルケンからの直鎖アルコールの一段階合成がより高い選択性と反応速度で進行するのではないかと考えた。この考えに基づきヒドロホルミル化触媒を文献で高い直鎖選択性と反応速度が報告されているロジウム/ザントフォス触媒に固定し、これを各種水素化触媒と混合して1-デセンと水素・一酸化炭素混合ガスの反応を行った。するとShvoらによって報告された二核ルテニウム錯体を用いた際に1-デセンから1-ウンデカノールが高い選択性で主生成物として得られた。反応速度はルテニウムのみを用いた触媒の10倍以上となり、これまでに報告された直鎖選択的ヒドロホルミル化・水素化触媒と比較すると中程度であった。混合触媒による1-デセンのヒドロホルミル化・水素化、ロジウム/ビスホスフィンによる1-デセンのヒドロホルミル化、ルテニウムによるアルデヒドの水素化を赤外分光法によってモニタリングしたところロジウム、ルテニウムいずれも混合した場合とそうでない場合でほぼ同様の活性と選択性を示していることがわかった。即ち、二種類の触媒系を混合したことによる悪影響は無い。また、ヒドロホルミル化は反応開始後すぐに完結しているにもかかわらず、水素化は非常に遅いことがわかった。よって、全体の反応速度を向上させるためには水素化の速度を向上さればよい。水素化の速度を向上させるための新たな触媒デザインの指針を得るため、この水素化段階に関して詳細な検討により反応機構を調べると、問題はルテニウムが一酸化炭素の強い配位により被毒し、水素化の進行を遅くしていることだとわかった。従って、ルテニウム上の電子がより不足している水素化触媒を用いれば一酸化炭素の配位が相対的に弱まり、さらなる活性の向上が期待できる。

### まとめと展望

シクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子の組み合わせはルテニウム触媒としては高いアルデヒド選択性、直鎖選択性でヒドロホルミル化を進行させたが、反応速度は低い値であった。シクロペンタジエニル基が副反応の抑制に効果的であり、二

座のリン配位子が高い直鎖選択性に必須であった。一方、ヒドロキシシクロペンタジエニルとビスホスフィンと組み合わせて反応を行うとヒドロホルミル化の後アルデヒドの水素化も進行し、アルコールが一段階で得られた。これらはこれまでのルテニウム触媒とは異なる触媒デザインであり、今後の更なる発展が期待される。

また、ロジウム・ルテニウム混合触媒系はアルケンからアルコールを高い選択性、中程度の反応速度で与えた。反応のモニタリングにより、ロジウム触媒とルテニウム触媒がお互いに干渉せずに作用していること、水素化が全体の律速段階であることがわかった。水素化段階の速度論的解析を行うと、ルテニウムが一酸化炭素の強い配位により被毒されていることがわかった。従って、ルテニウム上の電子がより不足している水素化触媒を用いれば一酸化炭素の配位が弱まり、さらなる活性の向上が期待できると考えている。