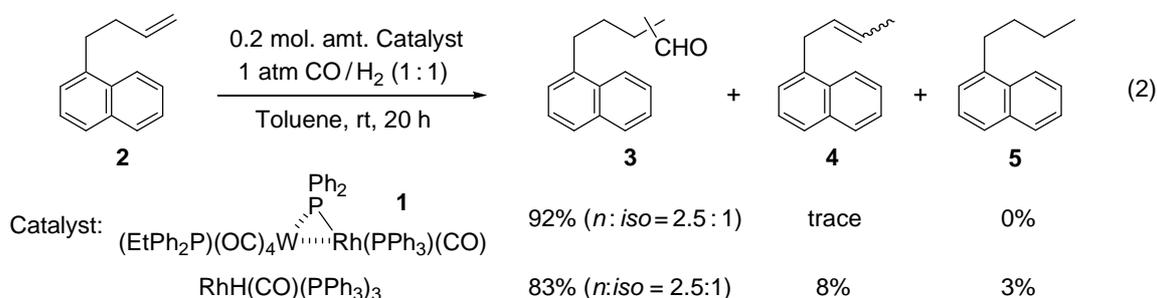


ところで、タングステンカルボニル錯体はパラジウム触媒を用いるアミド合成において固体の一酸化炭素源として利用されている。そのため、タングステンカルボニル部位とロジウムを有する二核錯体をヒドロホルミル化に用いれば、タングステン部位が一酸化炭素源として働き、ロジウムがアルケンのヒドロホルミル化に高い触媒活性を示すと考え、リン原子で架橋されたタングステン - ロジウム二核錯体 **1** (Figure 1) に興味を持ち、その触媒活性を調べた。

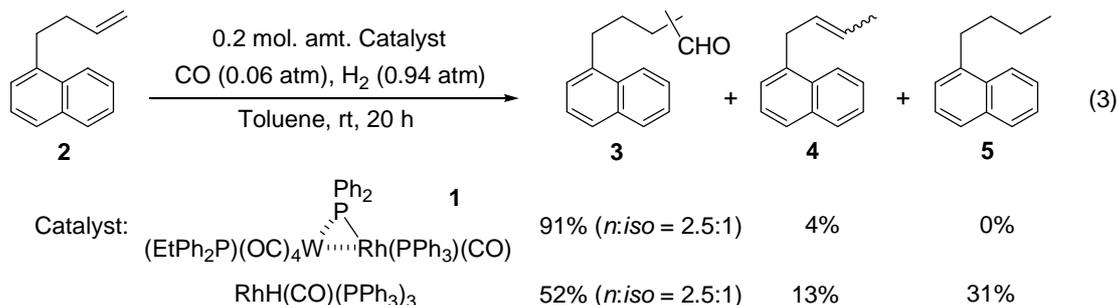


末端アルケン **2** に触媒量の二核錯体 **1** を作用させると、一気圧の水素と一酸化炭素混合ガス雰囲気下、室温でヒドロホルミル化が進行し、アルケン部位の異性化や水素化による副生成物 **4**、**5** はほとんど生成せず、アルデヒド **3** が位置異性体の混合物として収率よく得られた(式 2)。一方、これまでに活性が高いヒドロホルミル化の触媒として知られている単核の RhH(CO)(PPh₃)₃ を触媒とした場合には、アルデヒド **3** とともにアルケンの異性化体 **4** と水素化体 **5** が合計 11% 副生した。



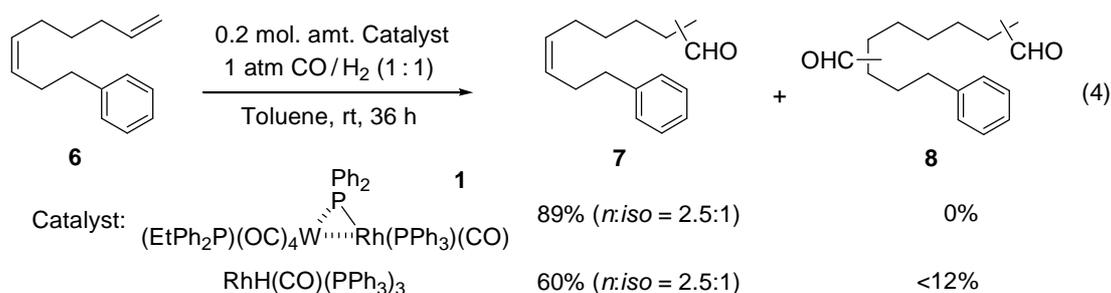
通常、アルケンのヒドロホルミル化には厳しい反応条件を必要とするが、二核錯体 **1** を触媒とする一置換アルケンのヒドロホルミル化は全圧が一気圧の合成ガス雰囲気下室温で進行し、収率よくアルデヒドを与えた。ここで、反応中と反応後に ³¹P NMR を測定したところ、二核錯体 **1** を示すピークのみしか観測できなかったことから、**1** は二核錯体の構造を保ったままで触媒として働いていると考えられる。

二核錯体 **1** を触媒とするヒドロホルミル化は一酸化炭素分圧の低い反応条件下でも、アルケン部位の異性化や水素化などの副反応をほとんど伴わずに、選択的にアルデヒド **3** を与える。特に、一酸化炭素分圧が 0.06 気圧の条件下での反応では、その一酸化炭素量はアルケン **2** に対して 60 倍モル量と、気体分子の反応剤としては非常に少ないモル量であるにも関わらず、アルケン部位の異性化した **4** が 4% 副生するのみで、アルデヒド **3** が 91% の収率で得られた(式 3)。

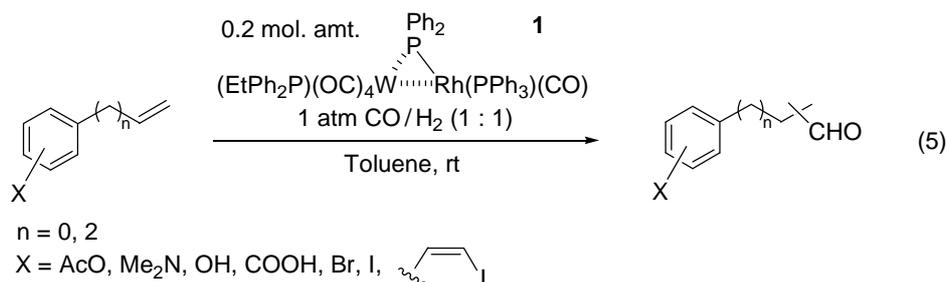


次に、二核錯体 **1** の多置換アルケン存在下における一置換アルケン選択的ヒドロホルミル

化への利用を試みた。二核錯体 **1** を触媒として用い、同一分子内に一置換と二置換アルケン部位をもつ 1,6-ジエン **6** のヒドロホルミル化を行ったところ、一置換アルケン部位のみを選択的にヒドロホルミル化できることが分かった(式 4)。これに対し、単核ロジウム錯体 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いた場合、一置換アルケン部位に加えて二置換アルケン部位もヒドロホルミル化されたジアルデヒド **8** が副生した。タングステンカルボニル部位の嵩高さが二核錯体 **1** と二置換アルケン部位との反応を妨げ、一置換アルケン選択的なヒドロホルミル化を可能にしたと考えている。

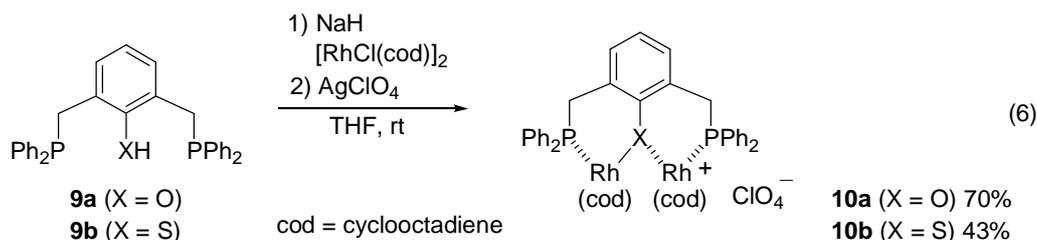


二核錯体 **1** を触媒とするアルケンのヒドロホルミル化は官能基許容性が高く、ヨードアルケニルおよびヨードアリール部位などの反応性に富んだ官能基も損なうことなく、アルケン部位をアルデヒドへと変換することができる(式 5)。



2. 酸素および硫黄原子で架橋された二核ロジウム錯体の合成と触媒反応

二核ロジウム錯体は、単核ロジウム錯体の触媒活性を併せ持つことができるため、新しい形式や高い効率を持つ触媒反応を見出すことができると考えられる。そこで筆者は、二つのホスフィン部位とヘテロ原子で架橋された二核ロジウム錯体を新たに設計し、その合成を行った。その結果、酸素および硫黄を架橋原子とする三座配位子 **9** を用いることにより二核ロジウム錯体 **10** を合成することができた(式 6)。



これらの二核ロジウム錯体 **10** はシリカゲルカラムを用いて精製した後、二核錯体 **10a** をクロロホルム - 酢酸エチル(1:1)から、**10b** を塩化メチレン - 酢酸エチル(1:1)からそれぞれ再

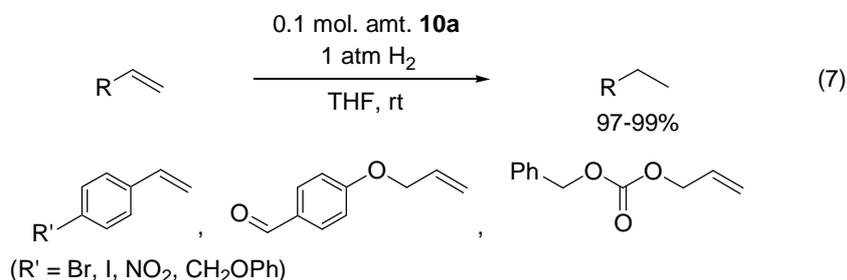
結晶することによって黄色の単結晶として得ることができ、X線結晶構造解析を行いその構造を明らかにした。



Figure 2. ORTEP drawing of **10a** with thermal ellipsoid plot (50% probability)
 $R1 (I > 2s(I)) = 0.0308$, $wR2 (all\ data) = 0.0789$

Figure 3. ORTEP drawing of **10b** with thermal ellipsoid plot (50% probability)
 $R1 (I > 2s(I)) = 0.0450$, $wR2 (all\ data) = 0.1137$

新しく合成した二核ロジウム錯体 **10a** を簡単な反応の触媒に適用し、その触媒作用を調べたところ、**10a** はアルケンの水素化に活性を示すことが分かった。ヨードアレーンは低原子価遷移金属との反応性が高く、遷移金属触媒を用いるカップリング反応にもよく利用されているが、二核錯体 **10a** は加熱条件下でもヨードアレーンとは全く反応しなかった。そこで、二核錯体 **10a** を用いれば官能基許容性の高いアルケンの水素化が行えると考えて検討を行ったところ、水素化条件下で還元が起りやすいハロゲンやニトロ基などを同一分子内に有していても、アルケン部位の水素化のみが進行することが分かった(式 7)。



以上、筆者は博士課程において、リン原子で架橋されたタングステン - ロジウム二核錯体が一置換アルケン選択的なヒドロホルミル化の触媒となることを見出した。二核錯体を触媒とするヒドロホルミル化は官能基許容性が高く、分子内に様々な官能基をもつアルケンを用いることができる。また、新たに酸素および硫黄原子で架橋された二核ロジウム錯体を設計し合成することができ、これを利用することで官能基許容性の高いアルケンの水素化を行えることを明らかにした。