

水溶性配位子の開発と水中でのヒドロホルミル化反応

低環境負荷型触媒反応の開発

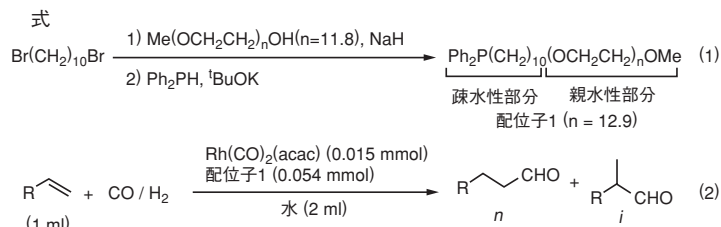
有機溶媒の代わりに水を溶媒に用いた合成反応は、①均一系触媒反応における触媒と生成物の分離が容易になる、②環境に有害な補助物質(有機溶媒)の削減につながる、などの特長を持ち、環境に配慮した化学産業を目指すグリーンケミストリーの観点から注目される反応である。しかし有機合成の溶媒として水を用いる場合、①原料の有機化合物が水に溶けにくいいため反応が遅くなる、②水中で使える触媒が限られている、などの問題を抱えている。そこで水中で効率的に働き、かつ回収再利用が容易な分子触媒の開発を目標に、界面活性剤を基本骨格とし、疎水性部分の末端に配位部分を有する水溶性配位子の設計、合成を行った。さらに、アルケンからアルデヒドを合成する代表的な工業プロセスの一つであるヒドロホルミル化反応をモデルに、合成した配位子と触媒の回収再利用の検証を行った。

疎水性部分の末端にロジウムに配位するリン原子を有するジフェニルフォスフィノデシル基と、親水性部分としてポリエチレングリコールを有する新規な水溶性配位子1の合成を行った。配位子1は市販の原料から2段階で容易に合成できた(式(1))。

合成した配位子1とロジウム錯体を用い、水以外の溶媒を全く用いない条件下で1-オクテンまたは1-ドデセンのヒドロホルミル化反応を試みた。その結果、反応は円滑に進行し3時間後に対応するアルデヒドが収率およそ80%、アルデヒドの異性体比 $n/i = 7/3$ で得られた(式(2)、表エントリー1、4)。この反応で、反応終了後の反応液は懸濁することなく生成物相(上澄み)と水相に分離し(図)、生成物であるアルデヒドは上澄みを取り蒸留することで容易に単離することが出来た。

次に、上澄みの生成物相を除いた後、新たに原料(1-オクテン)を加えて反応を行うという、単純な操作で触媒の回収再利用が行えるかどうか検討を行った(図)。その結果、1回目の反応から3回目まで生成物の収率および異性体比にはほとんど差が見られなかった(表エントリー1~3)。このことから、触媒の生成物相への溶出はごく少量で、ほとんどが水相に残存し触媒の回収再利用が行われていることが解った。

今後さらに配位子の系統的な合成を行うとともに、アルデヒドの収率および異性体比(n/i)の向上を図って行きたい。



表

エントリー	原料	アルデヒド収率	異性体比 n/i
1	1-オクテン	80%	72/28 (反応1回目)
2		74%	72/28 (反応2回目)
3		87%	71/29 (反応3回目)
4	1-ドデセン	78%	72/28

式・表 配位子合成とヒドロホルミル化反応

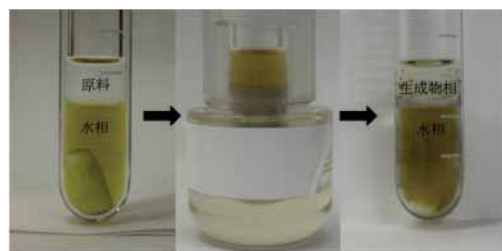
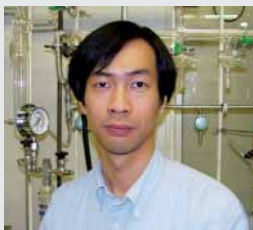


図 反応系の様子
1-オクテン(1 ml)を加える ← 生成物相(上澄み)を取り除く



おのざわ しゅんや
小野澤俊也
s-onozawa@aist.go.jp
物質プロセス研究部門

関連情報

● 小野澤俊也, 坂口 豁, 鈴木邦夫: 日本化学会第81春季年会, 3PC-039 (2002).