論文特集「有機金属化合物とその応用」

(日本化学会誌, 1985, (3), p. 473~478)

© 1985 The Chemical Society of Japan

固定化ロジウムカルボニルクラスター触媒による α, β -不飽和カルボニル化合物およびニトリルの選択的水素化反応

(1984 年 7 月 30 日 受理)

北村 隆範**・城 崇*

ロジウムカルボニルクラスターをアミン型イオン交換樹脂に固定化したものを触媒として, α, β -不飽和カルボニル化合物およびニトリルの一酸化炭素および水による水素化反応を検討した。溶媒としてテトラヒドロフランを用いた場合には, 反応条件下でロジウムカルボニル錯体が溶液中に一部溶出したが, ジオキサン-ヘキサン (3:7) 混合溶媒を用いるとロジウムカルボニル錯体の溶出はまったく認められず, 反応が不均一系で進行していることを認めた。水素化反応は, α, β -不飽和化合物の α, β -位の炭素-炭素二重結合のみが選択的に水素化された。しかしホルミル基は本触媒により水素化されてアルコールを生成した。触媒は一酸化炭素および窒素気流下では安定で, 反応活性および選択性を低下させることなくくり返し反応に使用が可能であった。アクリル酸メチルを基準として, これに立体的な置換基を導入したり, 置換基の数を増加させた場合の反応速度の減少度は均一系よりも不均一系の反応の場合にいちじるしい傾向を示した。またできるだけ条件を同じようにして反応を行なった場合, 不均一系反応の方が均一系におけるよりも水素化速度が大きいことを認めた。

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ は反応条件下でロジウムカルボニルクラスター陰イオンを生成し, これがイオン交換樹脂に固定化されて不均一系反応が進行しているものと考えられる。

1 緒 言

最近, 有機遷移金属錯体触媒を用いる水性ガスソフト反応およびその有機合成への応用が注目されている。ロジウム錯体触媒存在下において水素の代わりに水と一酸化炭素によって有機化合物を還元する反応は, ニトロ化合物^{1)~4)}, 一酸化窒素⁵⁾, オレフィン^{6)~10)}, ピリジン¹¹⁾について行なわれた研究が報告されている。

一方, 可溶性の錯体触媒を有機あるいは無機固体に固定化し不均一系触媒として用いようとする研究が広く行なわれている¹²⁾。

著者らは, α, β -不飽和カルボニル化合物およびニトリルがロジウムカルボニルクラスター触媒の存在下に一酸化炭素および水と反応して水素化されることをさきに報告した⁶⁾。また, アミン型イオン交換樹脂にロジウムカルボニルクラスターを固定化した触媒を用いた場合にも同様な反応が不均一系で進行することを認め簡単に報告した⁷⁾。その後 Pittman らは同様な触媒を用いてニト

ロベンゼンの還元反応を不均一系で行なった結果を報告している³⁾。本報においては, この固定化ロジウムカルボニルクラスター触媒を用いた α, β -不飽和カルボニル化合物およびニトリルの不均一系水素化反応についてさらに検討を行なった結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ は文献記載の方法で塩化ロジウム(Ⅲ)三水合物から合成した。オレフィン類はいずれも市販一級品を再結晶または蒸留して用いた。溶媒は常法にしたがい十分に脱水して用いた。担体として市販の MR 型イオン交換樹脂, アンバーライト IRA-93 およびアンバーリスト A-21 を使用した。イオン交換樹脂は $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸, 水, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液, 水の順に 3 回以上くり返して処理した後十分に水洗したものを精

大阪大学産業科学研究所, 567 茨木市美穂ヶ丘

** 現在 株式会社クラレ中央研究所, 710 倉敷市酒津青江山

1) A. F. M. Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3385(1971).2) K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3969(1978).3) R. C. Ryan, G. M. Gary, M. P. Dalsanto, C. U. Pittman, Jr., *J. Mol. Catal.*, **5**, 319(1979).4) K. Kaneda, M. Hiraki, T. Imanaka, S. Teranishi, *ibid.*, **12**, 385(1981).5) S. Naito, K. Tamaru, *Chem. Lett.*, **1982**(1833).6) T. Kitamura, N. Sakamoto, T. Joh, *ibid.*, **1973**, 379.7) T. Kitamura, T. Joh, N. Hagihara, *Chem. Lett.*, **1975**, 203.8) K. Kaneda, M. Yasumura, M. Hiraki, T. Imanaka, S. Teranishi, *ibid.*, **1981**, 1363.9) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3799(1981).10) J. Kasper, R. Spoglarich, A. Cernogoraz, M. Granziani, *J. Organomet. Chem.*, **255**, 371(1983).11) R. M. Laine, D. W. Thomas, L. W. Cary, *J. Org. Chem.*, **44**, 4964(1979).12) D. C. Bailey, S. T. Langer, *Chem. Rev.*, **81**, 109(1981).

Table 1 Hydrogenation of olefins by heterogenized catalyst^{a)}

Olefin	Product	Reaction time (h)	Conversion ^{b)} (%)	Selectivity ^{c)} (%)
$C_6H_5CH=CHCOCH_3$	$C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$	9	68	95
$C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$	$C_6H_5CH_2CH_2COC_6H_5$	15	84	99
$CH_2=CHCOOCH_3$	$CH_3CH_2COOCH_3$	5	69	94
$CH=CHCN$	CH_3CH_2CN	8	39	54 ^{d)}
$CH_2=CHCONH_2$	$CH_3CH_2CONH_2$	7	100	100
$CH_3CH=CHCHO$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	20	100	79

a) Reaction conditions: $Rh_4(CO)_{12}$; 0.031 mmol, Amberlyst A-21; 5 ml, Olefin; 4 mmol, H_2O ; 0.15 ml, Dioxane-hexane (3:7); 15 ml, CO; 100 kg/cm², Reaction temp.; 70°C.

b) Calculated on the basis of olefin.

c) Calculated on the basis of conversion.

d) Partially polymerized.

製水中に保存して用いた。

2.2 ロジウムカルボニルクラスターの固定化

2.2.1 固定化触媒の調製: 肉厚のガラス性試験管にテトラヒドロフラン 15 ml, $Rh_4(CO)_{12}$ 23 mg (0.031 mmol), イオン交換樹脂粒子 5 ml, 水 0.15 ml を加えたものを 100 ml オートクレープに入れ, 一酸化炭素を 100 kg/cm² まで圧入し 100°C に加熱し 5 時間反応させた。冷後内容物を取りだすと淡赤色溶液と淡赤色粒子およびロジウム担持量により緑色または紫色粒子が得られた。一酸化炭素を窒素に置換すると粒子はすべて緑色または紫色となった。一方淡赤色の溶液部分はごくうすい褐色となり, ほとんどの錯体が固定化されたことが認められた。窒素気流下で注射器を用いて溶媒を除き, テトラヒドロフラン 20 ml を加えて粒子を洗浄しさらに触媒反応に用いる溶媒 20 ml で洗浄した。

2.2.2 ロジウムクラスター陰イオンの担持: 文献記載の方法¹³⁾により $Rh_2(CO)_4Cl_2$ から合成した $Na_2[Rh_{12}(CO)_{30}]$ 21 mg (0.01 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶解した溶液に窒素気流下でアンバーライト IRA-93 粒子 1 g を加えてかきまぜると, 約 10 分間で $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ 陰イオンは固定化され紫色粒子を生成した。溶液部分はほとんど無色となった。溶媒を除去し, 2.2.1 で述べたと同様の方法で粒子を洗浄した。

2.3 触媒反応

2.2.1 で調製した触媒粒子の入ったガラス製試験管に窒素気流下で反応溶媒 15 ml, 水 0.15 ml, オレフィン 4 mmol を加えたのち, 試験管を 100 ml オートクレープに入れ一酸化炭素を 100 kg/cm² まで圧入した。反応温度 65°C で 5 時間たもったのち, 内容物を取りだしガスクロマトグラフによって還元生成物を定量した。

触媒粒子は試験管をオートクレープより取り出したときは主として淡紅色であったが一部緑色または紫色のものも混在していた。窒素気流下におくと徐々に緑色または紫色粒子となった。赤外吸収スペクトルは粒子を減圧下に乾燥した後手ばやく流動パラフィンと混合した後乳鉢で細くくつき Nujol として測定した。

くり返し実験はつぎのようにして行なった。オートクレープから取り出した試験管をすばやく窒素ガスで置換し窒素気流下で注射器を用いて反応溶液を取り出したのち, 試験管に残留した触媒

粒子に反応溶媒 15 ml を加えて洗浄した。溶媒を注射器で除去した後反応溶媒, 水, オレフィンを加え, 試験管をふたたびオートクレープに入れて反応を行なった。

3 結果と考察

3.1 反応溶媒

イオン交換樹脂アンバーライト IRA-93 に固定化したロジウムカルボニルクラスター触媒を用いて反応溶媒を検討した。テトラヒドロフラン中で緑色粒子を触媒として一酸化炭素-水系でアクリル酸メチルの水素化を行なうと均一系触媒を用いた反応と同様に反応が進行しプロピオン酸メチルを生成した。しかし, この場合には溶液部分が淡赤色であり触媒が一部溶出していることが認められた。そこで反応溶媒を種々検討した結果, ジオキサン, ヘキサン混合溶媒(混合比 ジオキサン/ヘキサン=3/7) 中で反応を行なうと反応後も溶液部分は無色であり, かつ溶液部分のみを取りだしこれを用いてさらに反応を行なっても水素化反応はまったく進行しなかったことから, ロジウムカルボニルクラスター触媒が完全に固定化されているものと考えられる。

3.2 担体の効果

担体としてアミン型イオン交換樹脂アンバーライト IRA-93 およびアンバーリスト A-21, 塩化アンモニウム型イオン交換樹脂アンバーライト IRA-401 を用いて, 触媒の固定化およびアクリル酸メチルの一酸化炭素-水系における水素化反応を行ない担体の効果を調べた。アミン型イオン交換樹脂を用いた場合には触媒の固定化およびアクリル酸メチルの水素化反応が円滑に行なわれ, 両者の間にいちじるしい差は認められなかった。一方, 塩化アンモニウム型イオン交換樹脂を用いた場合には, 触媒の固定化は良好に行なわれ緑色または紫色粒子を得たが, アクリル酸メチルの水素化反応の活性がアミン型のものに比べて劣ることを認めた。

3.3 反応の選択性

アンバーリスト A-21 に固定化した触媒を用いて本反応を種々のオレフィンについて検討し, 表 1 に示す結果を得た。均一系反応の場合と同様に α, β -不飽和カルボニル化合物およびニトリルの炭素-炭素二重結合のみが選択的に水素化されることがわかった。クロトンアルデヒドの場合はホルミル基もアルコールに還元された。均一系の反応においても第三級アミンを添加した場合, アルデヒドは一部アルコールに還元されたが, この不均一系反応

13) P. Chini, S. Martinengo, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 299 (1969).

Table 2 Variation of catalytic activity with the number of catalytic cycles^{a)}

Catalytic run	Conversion ^{b)} (%)	Selectivity ^{c)} (%)
1	67	89
2	68	85
3	69	84
4	66	88
5	69	94

a) Reaction conditions : $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$; 0.031 mmol, Amberlyst A-21; 5 ml, Methyl acrylate; 4 mmol, H_2O ; 0.15 ml, Dioxane-hexane (3:7); 15 ml, CO ; 100 kg/cm², Reaction temp.; 65°C, Reaction time; 5 h.

b) Calculated on the basis of methyl acrylate.

c) Calculated on the basis of conversion.

では、アルコールがほぼ定量的に生成した。ベンズアルデヒド、ブチルアルデヒドも同様に還元されてアルコールを生成することがわかった。

3.4 触媒の安定性

アンバーリスト A-21 に固定化したロジウムカルボニルクラスター触媒を用いてアクリル酸メチルの反応をくり返して行ない、触媒の安定性を調べた。結果を表 2 に示す。表の結果から 5 回のくり返し使用の条件では、転化率、選択性ともほぼ一定であり、触媒は失活、損失することなく安定に保持されていることがわかった。

Pittman ら³⁾は $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ とアンバーリスト A-21 から調製した同様な固定化触媒を用いてテトラヒドロフラン中ニトロベンゼンの還元を行ない選択的にアニリンを生成することを報告しており反応後固定化触媒の色が赤色から緑色に変化することを認めているが、このものは非常に空気に対して敏感でくり返しの使用が困難であったと述べている。著者らの触媒は空気に対して安定ではないが短時間の空気との接触ではいちじるしい分解は認められ

なかった。

3.5 均一系反応と不均一系反応の比較

3.5.1 オレフィンの置換基効果：固定化触媒を用いて不均一系で反応を行なった場合、水素化の速度が均一系反応とくらべてどのように異なるかを比較することは興味深い。アクリル酸メチルを基準としてそれに置換基を導入した誘導体を用いて反応を行ない置換基の導入によるオレフィンの立体的因子が均一系と不均一系でどのように異なるのかを調べた。アクリル酸メチルの水素化速度を基準としたそれぞれのオレフィンの相対反応速度を表 3 に示す。二置換オレフィンの水素化においては、置換基としてメチル基を導入した誘導体では相対反応速度の減少度は均一系の方がむしろ大きい、立体的に大きな置換基を導入したオレフィンについては、相対反応速度の減少度は不均一系反応の方が大きい。 α -イオノンの場合はその効果がいちじるしく示された例で均一系反応では相対反応速度が 1.8 であるのに対して不均一系反応では 3.0×10^{-2} となっている。また三置換オレフィンの相対反応速度の減少度は不均一系の場合に大きく、これらの結果より不均一系反応の方がオレフィンの立体的因子による効果が大きいことを認めた。これは反応基質がかさ高くなると、担体との立体的な相互作用により反応基質の触媒活性中心への接近が妨げられた結果によるものと考えられる。

3.5.2 均一系と不均一系の反応速度の比較：均一系と不均一系の水素化速度についてさらに詳細な知見を得るために両者の反応条件をできるだけ同一に設定し各種オレフィンを用いて反応を行ない、一定反応時間における還元生成物の生成量を調べた。その結果を表 4 に示す。均一系反応では不均一系反応のアミンの mmol 数に相当する量のトリエチルアミンを加えて反応を行なった。不均一系反応の水素化速度が均一系反応の場合にくらべて大きいという興味ある現象が認められた。

アクリル酸メチルについては種々の溶媒について検討を行なったがいずれの溶媒を用いた場合にも不均一系反応の水素化速度が均一系反応の速度より大きいことがわかった。その結果を表 5 に

Table 3 Relative reaction rates in the homogeneous and heterogeneous system

Olefin	Relative rate in homogeneous system ^{a)}	Relative rate in heterogeneous system ^{b)}
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	1.0	1.0
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	4.4×10^{-2}	1.4×10^{-1}
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	1.3×10^{-1}	2.0×10^{-1}
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	7.0×10^{-3}	1.8×10^{-3}
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$	5.8×10^{-2}	3.4×10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	1.3×10^{-1}	4.1×10^{-2}
1.8	3.0×10^{-2}
1.3×10^{-1}	4.1×10^{-2}

a) Reaction conditions : $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$; 0.031 mmol, Olefin; 4 mmol, H_2O ; 0.15 ml, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; 10 mg, Tetrahydrofuran; 15 ml, CO ; 100 kg/cm², Reaction temp; 130°C, Reaction time; 20 h.

b) Reaction conditions: $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$; 0.031 mmol, Amberlyst A-21; 5 ml, H_2O ; 0.15 ml, Dioxane-hexane (3:7); 15 ml, Olefin; 4 mmol, CO ; 100 kg/cm², Reaction temp.; 65°C, Reaction time; 20 h.

Table 4 Hydrogenation of olefins in the homogeneous and heterogeneous system

Olefin	Reaction time (h)	Yield of product (%)	
		Homogeneous system ^{a)}	Heterogeneous system ^{b)}
CH ₂ =CHCOOCH ₃	5	8	61
CH ₂ =CHCONH ₂	3	11	53
CH ₂ =CHCN	10	5	34
CH ₂ =CHCOCH ₃	5	33	64
C ₆ H ₅ CH=CHCOCH ₃	7	12	35
C ₆ H ₅ CH=CHCOOCH ₃	45	33	20

a) Reaction conditions: Rh₄(CO)₁₂; 0.031 mmol, (C₂H₅)₃N; 5 mmol, Olefin; 4 mmol, H₂O; 0.15 ml, Dioxane-toluene (3:7); 15 ml, CO; 100 kg/cm², Reaction temp.; 70°C.

b) Reaction conditions: Rh₄(CO)₁₂; 0.031 mmol, Amberlite IRA-93; 1 g (5 mmol equiv.), Olefin; 4 mmol, H₂O; 0.15 ml, Dioxane-toluene (3:7); 15 ml, CO; 100 kg/cm², Reaction temp.; 70°C.

Table 5 Effect of solvents on the hydrogenation of methyl acrylate

Solvent	Yield of product (%)	
	Homogeneous reaction ^{a)}	Heterogeneous reaction ^{b)}
Dioxane-hexane (3:7)	4	77
Dioxane-toluene (3:7)	8	61
Dioxane	6	43
1-Propanol	1	17
Tetrahydrofuran	2	23 ^{c)}

a) Reaction conditions: Rh₄(CO)₁₂; 0.031 mmol, (C₂H₅)₃N; 10 mg, Solvent; 15 ml, H₂O; 0.15 ml, Methyl acrylate; 4 mmol, CO; 100 kg/cm², Reaction temp.; 70°C, Reaction time; 5 h.

b) Reaction conditions: Rh₄(CO)₁₂; 0.031 mmol, Amberlite IRA-93; 1 g, Solvent; 15 ml, H₂O; 0.15 ml, Methyl acrylate; 4 mmol, CO; 100 kg/cm², Reaction temp.; 70°C, Reaction time; 5 h.

c) Catalyst eluted partially.

示す。以上述べたように不均一系の方が大きい反応速度が得られたことは注目すべき結果であると考えられる。

3.6 触媒担持量の効果

ロジウムカルボニルクラスターの量を一定にたもち、担体のアンバーライト IRA-93 の量を変化させて、触媒/担体の反応速度におよぼす効果をアクリル酸メチルの反応において検討し、図 1 に示す結果を得た。Rh₄(CO)₁₂ 0.031 mmol に対してアンバーライト IRA-93 0.5 g (2.5 mmol 当量 PhCH₂NMe₂) の場合に反応速度の極大が認められた。触媒/担体の値がそれ以上大きくなると触媒の固定化は完全に行なわれず、担体に固定化されている触媒量が減少するために反応速度が低下したものと考えられる。事実、固定化操作後触媒粒子から分離したテトラヒドロフラン溶液にフマル酸ジメチル (3 mmol) を加えて、初圧 100 kg/cm² の一酸化炭素圧下で 130°C, 7 時間反応を行ない生成したコハク酸ジメチルの収率を調べると、アンバーライト 0.25 g で 65%, 0.5 g で 42%, 1 g で 23% となり、溶液中に触媒が残存したことを示す結果が得られた。また、担体の量が 1 g より多くなるとつれて反応速度はわずかに減少する傾向が認められた。これは、触媒/担体比の減少にともなって、担体上での触媒の濃度が減少することに基づくものと考えられる。

触媒と担体の比率を変化させると、反応後の固定化触媒の色が異なることが認められた。触媒の Rh₄(CO)₁₂ を 23 mg (0.031 mmol) に一定としてアンバーライト IRA-93 の量を変えて行く

と、反応直後にはいずれの場合にも主として淡紅色であった触媒粒子が系を窒素置換することにより担体量 1 g (5 mmol 当量) を境としてそれ以上に担体の量が多い場合には触媒粒子は緑色、少ない場合には紫色粒子になることがわかった。

Fig. 1 Effect of catalyst/support ratio

Reaction conditions: Rh₄(CO)₁₂; 0.031 mmol, Methyl acrylate; 4 mmol, H₂O; 0.15 ml, Dioxane-hexane (3:7), 15 ml, CO; 100 kg/cm², Reaction temp.; 70°C, Reaction time; 5 h.

Table 6 IR spectra of the catalyst beads

	ν_{CO} (cm^{-1})
Green beads	207 w(sh), 2040 w(sh), 1980 s, 1960 s, 1765 s (nujol)
Purple beads	2075 m, 2045 s(br), 1990 m, 1775 m, 1770 w (nujol)
$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ (Green)	2048 w, 1990 s, 1960s, 1815w, 1760 s (in CH_3CN) ^{a)}
$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ (Green)	2020 w(sh), 1995 w(sh), 1955 s, 1945 (sh), 1810 w, 1870 s, 1838 w(br) (in CH_3CN) ^{a)}
$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ (Purple)	2070 w, 2053 s, 2040 s, 2007 w, 1823 w, 1807 w, 1771 s (in THF) ^{b)}
$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ (Red)	2087 w, 2055 s, 2010vs, 1868 m, 1838 ms, 1785 m (in THF) ^{b)}

a) Ref. 14.

b) Ref. 13.

3.7 均一系と不均一系における触媒の挙動

さきに述べた固定化触媒の挙動についてさらに知見を得るために、均一系反応における触媒の挙動と比較検討した。

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 30 mg (0.04 mmol) を窒素気流下でテトラヒドロフラン 7 ml に溶解しこれに水 0.1 ml およびトリエチルアミン 20 mg (0.04 mmol) を加えるとただちに紫色溶液となった。これを 100 kg/cm² 圧の一酸化炭素下に 70°C で 5 時間加熱すると濃赤色の溶液を与えた。この溶液は常圧の一酸化炭素気流下では安定でその赤外線吸収スペクトルは表 6 に示した $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ 陰イオンのスペクトルと一致した。赤色溶液は窒素気流下におくとふたたび紫色溶液となることが認められた。紫色溶液はその赤外吸収スペクトルから $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 陰イオンが形成されていることを示した。均一系の場合には不均一系で得られる緑色の錯体の存在は認められなかった。

不均一系触媒の場合にも触媒はほぼ同様な挙動を示すが淡紅色の錯体はそれほど安定ではなく常圧の一酸化炭素気流下で徐々に緑色または紫色に変化した。緑色粒子および紫色粒子を窒素気流下に減圧乾燥したのち Nujol 法で測定した赤外吸収スペクトルを表 6 に示す。紫色粒子のスペクトルは $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 陰イオンをアンバーライト IRA-93 にイオン交換させて得た紫色粒子のスペクトルと一致し、また溶液中で測定した $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 陰イオンのスペクトルと似たスペクトルを示すことから $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 陰イオンとして固定化されているものと考えられる。一方緑色粒子のスペクトルは紫色粒子のスペクトルとは異なっており $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ あるいは $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ 陰イオンのスペクトルに似たスペクトルを示すが現在の所同定はできていない。

現在のところでは触媒の活性種は明かにされていないが、ロジウムカルボニル陰イオンが生成し、不均一系の場合にはこれがアミン型イオン交換樹脂に固定化されているものと考えられる。

- 14) S. Martinengo, P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 344(1972).

Special Articles on

Chemistry of Organometallic Compounds and Applications

Selective Hydrogenation of α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds and Nitriles Catalyzed by Polymer-supported Rhodium Carbonyl Complexes

Takanori KITAMURA and Takashi JOH*

*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University;
Mihogaoka, Ibaraki-shi 567 Japan*

The hydrogenation of α, β -unsaturated carbonyl compounds and nitrile with carbon monoxide and water was investigated by using rhodium carbonyl cluster catalysts supported on resin beads containing polymer-bound amine moieties. The hydrogenation proceeded heterogeneously in dioxane-hexane (3:7) and no reaction took place in the solution after separation of the catalyst beads. However, rhodium species partially migrated during the reaction from the resin beads to the solution in tetrahydrofuran.

Amberlite IRA-93 and Amberlyst A-21, macroreticular beads having *N, N*-dimethylbenzylamine moieties, were found to be the most excellent supports among the ion-exchange resins examined in terms of high activity and easy handling. Results of the hydrogenation with the catalyst supported on Amberlyst A-21 are shown in Table 1.

The carbon-carbon double bonds of α, β -unsaturated carbonyl compounds and nitrile were selectively hydrogenated and adjacent carbonyl and cyano groups were intact, although formyl

group was hydrogenated to the corresponding alcohol. Simple aldehydes such as benzaldehyde and butyraldehyde were also hydrogenated to alcohols under these conditions.

The resin-supported catalysts were stable under nitrogen or carbon monoxide atmosphere and could be reused without any appreciable loss in catalytic activity and selectivity, as shown in Table 2. The effect of substitution with bulky groups or the number of substituents on the hydrogenation rates of olefins was more pronounced in the heterogeneous system than in homogeneous system (Table 3). The rates with the resin-supported catalysts were generally greater than those with the homogeneous catalyst (Table 4). Although the active species could not yet be identified, rhodium carbonyl cluster anions were detected in the reaction. It is believed that the first step probably involves the formation of a cluster anion from $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ and the anion is bound to the resin to form heterogeneous catalyst.