ポリエーテル鎖をもつ水溶性ホスフィンの合成と 遷移金属錯体触媒による水性ガスシフト 反応への応用

(1984 年 8 月 2 日 受理)

岡野多門*・森本 馨・小西久俊・木地実夫

酸、塩基に安定な水溶性ホスフィン $P[CHR(CH_2CH_2O)_nCH_3]_3$ ($n=1, 2, 3$, $R=H, CH_3$) を合成し、これらの水に対する溶解度および水-有機溶媒の二相系における分配平衡を測定した。その結果、ホスフィンの親水性はその分子中の酸素原子数に応じて増加した。水を用いる触媒反応におけるこのホスフィン配位子の有用性を、強塩基性条件下での水性ガスシフト反応をモデルとして検討した。 $W(CO)_6$ -水溶性ホスフィン系触媒は $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液中でも有効に機能し、水溶性の *cis*-および *trans*- $W(CO)_4L_2$ (L =ホスフィン) が触媒活性種であることを見いだした。 $[RhCl(cod)]_2$ -水溶性ホスフィン系触媒は $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液中だけでなく有機溶媒との二相系においても高い活性を示し、その触媒活性がホスフィン自身の分配平衡定数の大きさに対応することを見いだした。これらの結果は、この触媒反応が水相に存在する錯体種によって行なわれていることを示す。ロジウム系触媒は水-有機溶媒の二相系で一酸化炭素と水によるオレフィン類のヒドロホルミル化反応に対しても高い活性を示した。

1 緒 言

第三級ホスフィンは遷移金属錯体の配位子として広く用いられているが、疎水性であるためその錯体は水に溶けにくい。このことはホスフィン錯体を水溶液中やイオン性化合物との反応の触媒に利用するときの欠点になっている。すなわち水溶性の試料とホスフィン錯体を同一相に溶解させるためには、多量の両親媒性の溶媒を必要とし、この結果各成分の濃度の減少による反応性の低下や生成物の分離を困難にするなどの問題を引き起こす。最近、この欠点を解決するためにエステル¹⁾、スルホナト²⁾、カルボキシラト³⁾、アミド⁴⁾、第四級アンモニウム⁵⁾などの親水性原子団で修飾した第三級ホスフィンの合成が報告されるようになった。しかし、これらの原子団は反応性に富み、しかも遷移金属への配位力をもつため、特定の条件下以外では利用できない。このため、触媒反応への利用にはおのずと制限があり、使用はあまり試みられていない⁶⁾。そこで著者らは化学的に安定なポリエーテル鎖をもつ第三級ホスフィンの合成を行ない、水性ガスシフト反応をモ

デル触媒反応として選び、これらのホスフィンの実用性について検討した。

水性ガスシフト反応は工業的に重要な反応であり、その熱力学的な考察から温和な条件で作用する均一系触媒の探索が盛に行な

われてきた⁷⁾。その結果、有効な触媒例として $W^{8)}$ および $Ru^{9)}$ のカルボニル錯体と塩基を組み合わせた系、 $Rh^{10)}$ および $Pt^{11)}$ のホスフィン錯体などが見いだされた。しかし、いずれも疎水性の錯体であり、多量のメタノール、2-エトキシエタノール、ピリジン、アセトンなどの溶媒を必要とする欠点をもつ。また、前者では強い塩基が必要で、これに対して安定な水溶性ホスフィンが要求される。本報では、 W および Rh を触媒とする反応にポリエ

- 鳥取大学工学部資源循環化学科, 680 鳥取市湖山町
- 1) J. Chatt, G. L. Leigh, R. H. Slade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 2021.
 - 2) A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, 2, 137(1978).
 - 3) R. G. Nuzzo, D. F. Feitler, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3683(1979).
 - 4) R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics*, 2, 1138(1983).

- 5) O. Abril, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1552(1982).
- 6) T. Okano, M. Yamamoto, T. Noguchi, H. Konishi, J. Kiji, *Chem. Lett.*, 1982, 977.
- 7) P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.*, 14, 31(1981).
- 8) A. D. King Jr., R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2699(1981).
- 9) C. Ungermann, V. Landis, S. A. Moya, H. Cohen, H. Walker, P. G. Person, R. G. Rinker, P. C. Ford, *ibid.*, 101, 5922(1979).
- 10) T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *ibid.*, 103, 3411(1981).
- 11) T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, *ibid.*, 100, 3941(1978).

ーテル鎖をもつ水溶性ホスフィンを使用した系は、水溶液および水-有機溶媒二相系でも有効に機能することを見いだしたので以下に報告する。

2 実 験

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは JEOL JNM-4H-100, $^{31}\text{P-NMR}$ は JEOL JNM-FX 100 を用い 40.25 MHz で測定した。IR スペクトルは日立赤外分光光度計 260-50 型を使用した。W(CO)₆ は市販品を使用し, $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (1,4-シクロオクタジエンを cod と記す) は既知の方法¹²⁾により合成した。溶媒および液体の試薬は市販品を常法により乾燥し、窒素気流下で蒸留したのち使用した。一酸化炭素は純度 99.9% 以上の市販品を用いた。

2.1 4,7,10-トリオキサ-1-ウンデカノール ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) の合成

1,3-プロパンジオール 340 g (4.5 mol), 水酸化ナトリウム 180 g (4.5 mol), 水 120 ml の混合溶液に 1-クロロ-3,6-ジオキサヘプタン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 421 g (3.04 mol) を加え, 25 時間還流した。放冷後, 濃塩酸で中和し, 生成した塩は吸引汙過で除いた。この塩をジクロロメタンで洗浄し, 洗液とさきの汙液を合わせて濃縮後減圧蒸留した。bp (1 mmHg) 88~95°C, 収量 281 g (収率 52%)。

同様な方法で, 1-クロロ-2-メトキシエタン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$) から 4,7-ジオキサ-1-オクタノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (bp (19 mmHg) 119~124°C, 収率 83%), および ヨウ化メチルから 3-メトキシ-1-プロパノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) (bp (760 mmHg) 125~150°C, 収率 64%) を得た。

2.2 1-クロロ-4,7,10-トリオキサウンデカン ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) の合成

4,7,10-トリオキサ-1-ウンデカノール 141 g (0.79 mol), ベンゼン 300 ml, ピリジン 43 g (0.57 mol) の混合溶液に塩化チオニル 115 g (0.97 mol) を 2 時間かけて滴下し, ついで 3 時間還流した。放冷後, 飽和塩化ナトリウム水溶液 20 ml を加えて過剰の塩化チオニルを分解し, ついで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液中で中和した。沈殿している塩を吸引汉過し, ジクロロメタンで洗浄し, 汉液と洗液を合わせて濃縮したのち減圧蒸留した。bp (1 mmHg) 80~93°C, 収量 145 g (収率 93%)。

類似の方法で 1-クロロ-4,7-ジオキサオクタン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) (bp (20 mmHg) 100~120°C, 収率 81%), 1-クロロ-3-メトキシプロパン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) (bp (760 mmHg) 100~111°C, 収率 68%) を得た。

2.3 5,8,11-トリオキサ-2-デカノール ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) の合成

窒素気流下で蒸留したメチルカルビトール 360 ml (2.8 mol) に金属リチウム 0.11 g (0.016 mol) を溶かし, -10~-15°C に冷却し, メチルビニルケトン 58 g (0.83 mol) を 1 時間 30 分かけて滴下した。ここで用いたメチルビニルケトンは窒素気流下で無水硫酸マグネシウムからヒドロキノ 0.08 g を入れた受器に新しく蒸留したものである。反応混合物を -10°C 前後でさらに 2 時間かきまぜ, ついで固体のテトラヒドロホウ酸ナトリウム 11.8 g (0.31 mol) を 2 時間かけて加えた。室温で 15 時間かき

まぜたのち, 5 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸で中和した。多量の塩を含む溶液にジクロロメタン 300 ml を加え, ついで吸引汉過により塩を除き, 汉液を濃縮後低減圧蒸留した。bp (1 mmHg) 76~87°C, 収量 104 g (収率 66%)。

同様の手法で 5,8-ジオキサ-2-ノナノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (bp (20 mmHg) 109~111°C, 収率 50%) および 4-メトキシ-2-ブタノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$) (bp (100 mmHg) 80~105°C, 収率 76%) を得た。

2.4 2-クロロ-5,8,11-トリオキサデカン ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$) の合成

5,8,11-トリオキサ-2-デカノール 134 g (0.7 mol), 塩化チオニル 103 g (0.87 mol), ピリジン 11 g (0.14 mol), ベンゼン 200 ml を用い, 実験 2.2 と同じ操作で合成を行なった。減圧蒸留 (bp (20 mmHg) 105~130°C) で単離した収量は 118 g (収率 80%) であった。

類似の手法で 2-クロロ-5,8-ジオキサノナン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$) (bp (20 mmHg) 70~92°C, 収率 72%) および 2-クロロ-4-メトキシブタン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$) (bp (760 mmHg) 105~125°C, 収率 51%) を合成した。

2.5 水溶性ホスフィン [1]~[6] の合成

操作はすべて窒素気流下で行なった。一般に, この Grignard 反応は通常の塩化アルキルにくらべて開始しにくく, しかも調製条件を第一級塩化物で 25°C 以下, 4 時間以内, 第二級塩化物で 30°C 以下, 5 時間以内で行なわないと, Grignard 試薬の分解が進み, ホスフィンの収率がいちじるしく低くなる。このため, 原料の塩化物は五酸化リンより 2 回以上蒸留し, 十分に活性化したマグネシウムを用いる必要がある。いずれのホスフィンも類似の方法で合成できる。代表例としてトリス(4,7,10-トリオキサウンデシル)ホスフィン [3] の合成を記す。反応容器にマグネシウム 12.2 g (0.5 g 原子) を入れ, 減圧下で十分に加熱乾燥し, ついで THF 40 ml を加え, 黒色の金属粉末を生じるまではげしくかきまぜた。通常, 約 2 日間必要とした。五酸化リンより手ばやく 3 回蒸留した 1-クロロ-4,7,10-トリオキサウンデカン 98 g (0.5 mol) の一部を反応容器内に加え, 反応を開始させた (開始しないときはヨウ素片を加えて加熱した)。反応容器を水冷し, 20°C 前後にたもちながら残りの塩化物と THF 350 ml の混合液を約 1 時間で滴下した。20°C 前後にたもちながら, さらに 3 時間かきまぜるとマグネシウムはすべて溶解した。ついで Grignard 試薬を -65°C まで冷却し, 三塩化リン 15.2 g (0.111 mol) のエーテル (50 ml) 溶液を 1 時間で滴下した。冷却を止め, 反応混合物を室温まで放置し, さらに 30 分間還流した。放冷後, 10% の塩化アンモニウム水溶液を, 透明な THF と白色半固体に分離するまで加えた。THF 層を分離し, 白色半固体をエーテル 100 ml で 3 回洗浄し, THF およびエーテル洗液を合わせ無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 濃縮し減圧蒸留した。bp (1 mmHg) 190~240°C, 収量 51.6 g (収率 90%)。このホスフィンは再度蒸留 (bp (1 mmHg) 220~225°C) で精製し, 以下の実験に使用した。

トリス(3-メトキシプロピル)ホスフィン [1], トリス(4,7-ジオキサニル)ホスフィン [2], トリス(1-メチル-3-メトキシプロピル)ホスフィン [4], トリス(1-メチル-4,7-ジオキサノニル)ホスフィン [5], およびトリス(1-メチル-4,7,10-トリオキサウンデシル)ホスフィン [6] はそれぞれ収率 45, 53, 71, 59, 89%,

12) 日本化学会編, 山崎博史, 安福克敏, 山本育宏, 若槻康雄, 洪 邦夫, “新実験化学講座 12 巻”, 丸善 (1976) p. 200.

Fig. 1

bp はそれぞれ 120~150°C (12 mmHg), 180~214°C (1 mmHg), 118~130°C (1 mmHg), 170~201°C (1 mmHg), 225~243°C (1 mmHg) で得られ, さらに再蒸留によりそれぞれつぎの沸点まで精製した化合物 114~116°C (1.5 mmHg), 180~182°C (1 mmHg), 125~130°C (1 mmHg), 185~190°C (1 mmHg), 230~240°C (1 mmHg) を以下の実験に使用した。

2.6 ホスフィンの水に対する溶解度の測定

恒温槽中 (30°C), 窒素気流下で 1.00 ml の水に少過剰のホスフィンを加え 3 時間以上かきまぜたのち, 十分に静置した。こののち上澄み液を取り, ガスクロマトグラフィー (シリコーン OV 17, N₂) で定量した。溶解度の小さいホスフィンに対しては, ヘキサグライムを内部標準として用いた。

2.7 ホスフィンの水-有機溶媒二相系における分配平衡定数の測定

恒温槽中 (25°C), 窒素気流下で, 内部標準としてナフタレンを含む有機溶媒 2.00 ml にホスフィン (約 0.1 mmol) を溶かし, ガスクロマトグラフィー (シリコーン OV 17, N₂) であらかじめ濃度を定量しておいた。ついで水 2.00 ml を加え 2 時間かきまぜ, 十分静置した。有機層を取り, 再度ガスクロマトグラフィーにより定量し, 水を加える前の濃度との差から平衡定数を計算した。

2.8 W(CO)₆-ホスフィン系触媒による水性ガスシフト反応

内容量 65 ml のステンレススチール製オートクレーブに微粉末にした W(CO)₆ 35.2 mg (0.10 mmol), ホスフィン, 1 mol·dm⁻³ KOH 水溶液 (10 ml) を加え, 一酸化炭素を 30 気圧まで圧入した。これを電気炉で 200°C に加熱し, 20 時間ふりまぜた。反応後, 内部のガスを抜き取り, ガスクロマトグラフィーにより水素, 一酸化炭素 (モレキュラーシーブ 5 A, アルゴン) および二酸化炭素, 一酸化炭素 (活性炭, H₂) をおのおの分析定量した。

2.9 [RhCl(cod)]₂-ホスフィン系触媒による水性ガスシフト反応

[RhCl(cod)]₂ 12.3 mg (0.050 mmol) とホスフィンを約 3 ml のエーテルに溶かし, これをオートクレーブに充填した。オートクレーブ中で減圧下に濃縮乾固したのち, 以後は 2.8 と同様な操作で行なった。

2.10 一酸化炭素-水によるオレフィン類のヒドロホルミル化反応

2.9 と同じ操作で触媒をオートクレーブに充填し, さらにオレ

フィン (10 mmol), 1 mol·dm⁻³ KOH 水溶液 5 ml, 有機溶媒 10 ml を加え, 最後は一酸化炭素を 30 気圧まで圧入した。反応後, 有機層を分液し, 水層は少量のエーテルで抽出し, 両者を合わせガスクロマトグラフィーにより分析定量した。

3 結果と考察

3.1 ポリエーテル鎖をもつ水溶性ホスフィン合成と性質

合成経路を図 1 に略記する。直鎖の置換基をもつホスフィン [1], [2], [3] は, 1,3-プロパンジオールをハロゲン化アルキルでモノエーテル化し, 得られるアルコールを塩素化し, ついで Grignard 反応を経て合成した。メチル基を側鎖にもつ分岐状ホスフィン [4], [5], [6] は, アルコールのメチルビニルケトンへの付加反応でエーテル鎖をのばし, ついでアルコールに還元し, 以後 [1]~[3] と類似の合成法によって得た。いずれの中間化合物, ホスフィンも水溶性であり, 反応混合物からの分離には, 水-有機溶媒系の抽出操作を避けることが必要である。また, ポリエーテル鎖をもつ Grignard 試薬は分解しやすく, 試薬調製温度を高くするとホスフィンの収率がいちじるしく低下した。

これらのホスフィンはいずれも無色の粘稠な液体で, 減圧蒸留によって精製できる。これらの純度はガスクロマトグラフィーおよび ³¹P-NMR 分析のいずれから, 99% 以上と推定された。またそのパラジウム錯体, *trans*-PdCl₂L₂ (L=[1]~[6]) は満足する元素分析値を示した¹³⁾。¹H-NMR スペクトルで [4], [5], [6] の分岐メチル基の水素が多重線で観測されるが, この原因は 3 個の不斉炭素による立体異性体の存在によるものと考えられる。実際, ³¹P-NMR で 2 本のピークが約 1:3 の強度比で観測された。

これらのホスフィンは空気に対して不安定で, 容易にホスフィ

- 13) *trans*-PdCl₂L₂ の元素分析を以下に示す。L=[1] (Found: C 42.76, H 8.25, Cl 10.36%, Calcd. for C₂₄H₅₄Cl₂O₆·P₂Pd: C 42.52, H 8.03, Cl 10.46%), L=[2] (Found: C 45.93, H 8.38, Cl 7.47%, Calcd. for C₃₆H₇₈Cl₂O₁₂·P₂Pd: C 45.89, H 8.34, Cl 7.53%), L=[3] (Found: C 47.57, H 8.48, Cl 6.05%, Calcd. for C₄₈H₁₀₂Cl₂O₁₈·P₂Pd: C 47.78, H 8.52, Cl 5.88%), L=[4] (Found: C 47.50, H 8.88, Cl 8.98%, Calcd. for C₃₀H₆₆Cl₂O₆·P₂Pd: C 47.28, H 8.73, Cl 9.30%), L=[5] (Found: C 48.85, H 8.87, Cl 6.73%, Calcd. for C₄₂H₉₀Cl₂O₁₂·P₂Pd: C 49.15, H 8.84, Cl 6.91%), L=[6] (Found: C 50.07, H 8.77, Cl 5.39%, Calcd. for C₅₄H₁₁₄Cl₂O₁₈·P₂Pd: C 50.25, H 8.90, Cl 5.49%).

Table 1 ^1H - and ^{31}P -NMR spectral data of the water-soluble phosphines^{a)}

Phosphine		^1H -NMR, δ , ppm (SiMe ₄)					^{31}P -NMR δ , ppm (85% H_3PO_4) ^{b), c)}
		P-CH	C-CH ₂ -C	C-CH ₂ -O	O-CH ₃	P-C-CH ₃	
P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₃	[1]	1.4 (6H, m)	1.7 (6H, m)	3.29 (6H, t) ^{d)}	3.20 (9H, s)		-32.1
P[CH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃] ₃	[2]	1.4 (6H, m)	1.7 (6H, m)	3.4 (18H, m)	3.22 (9H, s)		-32.0
P[CH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃] ₃	[3]	1.4 (6H, m)	1.7 (6H, m)	3.5 (30H, m)	3.26 (9H, s)		-32.3
P[CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OCH ₃] ₃	[4]	1.5 (3H, m)	1.9 (6H, m)	3.4 (6H, m)	3.20 (9H, s)	1.08 (9H, m)	10.6(73), 7.2(27)
P[CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃] ₃	[5]	1.5 (3H, m)	1.9 (6H, m)	3.4 (18H, m)	3.21 (9H, s)	1.07 (9H, m)	10.2(78), 6.7(22)
P[CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃] ₃	[6]	1.5 (3H, m)	1.9 (6H, m)	3.5 (30H, m)	3.22 (9H, s)	1.06 (9H, m)	10.9(78), 7.4(22)

a) Measured in benzene-*d*₆ at 25°C.b) Taken positively downfield from 85% H_3PO_4 as external reference.

c) The intensity ratios (%) are given in parentheses.

d) $J_{\text{H-H}}=6.0$ Hz.

ンオキシドを生成する。しかしエーテル側鎖は化学的に十分安定で、 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液中で 200°C , 20 時間および $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸中で 100°C , 20 時間処理しても側鎖の切断は認められなかった。

これらのホスフィンにはメタノール、エタノール、アセトン、エーテル、THF、ベンゼンと任意の割合でまざる。シクロヘキサン、ヘキサンに対しても一部溶解する。また表2で示すように、水に対して予想どおり高い親和性を示した。 30°C の水に対する溶解度の大きさは $[4]<[1]<[5]<[2]<[3]$, $[6]$ の順で増大し、分子内に9個の酸素原子をもつ $[3]$, $[6]$ は水と自由にまざり合う。この結果は酸素原子数の多いホスフィンほど水に溶けやすいことを示している。同数の酸素原子をもつ場合、側鎖に分岐メチル基をもつものより、もたない化合物の方が高い溶解性を示す。

水-有機溶媒の二相系におけるホスフィンの分配平衡定数 K を

$$K = \frac{\text{水相中のホスフィン濃度}}{\text{有機溶媒相中のホスフィン濃度}}$$

Table 2 Solubility in water at 30°C

Phosphine		Solubility (g/100 ml of H_2O)
P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₃	[1]	6.5
P[CH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃] ₃	[2]	110
P[CH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃] ₃	[3]	>200
P[CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OCH ₃] ₃	[4]	1.9
P[CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃] ₃	[5]	11
P[CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃] ₃	[6]	>200

Table 3 Distribution equilibrium constants (K) of the phosphines between aqueous and organic phases

Phosphine		K ($[\text{Phosphine}]_{\text{aq}}/[\text{Phosphine}]_{\text{org}}$) at 25°C			
		Water-heptane	Water-dibutyl ether	Water-cyclohexane	Water-toluene
P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₃	[1]	1.13	0.20	0.08	0.01
P[CH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃] ₃	[2]	4.0	0.96	0.47	0.15
P[CH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃] ₃	[3]	19.0	9.0	7.33	0.20
P[CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OCH ₃] ₃	[4]	0.33	0.10	0.02	<0.01
P[CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃] ₃	[5]	1.0	0.52	0.27	0.01
P[CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃] ₃	[6]	8.09	1.70	1.33	0.02

14) S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5573(1967).

25°C で測定し、結果を表3に示す。ヘプタン-水系での K は大きく、ホスフィンの大部分が水相中に存在する。他方、芳香族のトルエンを用いると逆に水相中の存在量がいちじるしく小さくなる。化合物 $[1]\sim[6]$ のすべてにおいて、 K の大きさがトルエン<シクロヘキサン<ジブチルエーテル<ヘプタンの順になる。このことは、これらのホスフィンの有機溶媒に対する親和性がヘプタン<ジブチルエーテル<シクロヘキサン<トルエンの順で大きくなることを示している。一方、ホスフィン $[1]\sim[3]$ の比較では、酸素原子の数の多い化合物ほど K が大きい。この傾向は $[4]\sim[6]$ の比較においても成り立つ。また酸素原子数の同じ直鎖状および分岐状ホスフィンをくらべると、つねに直鎖状ホスフィンの K が大きい。これらの結果は水に対する溶解度の傾向と一致している。しかし、水-ヘプタン系での $[1]$ と $[5]$, および水-トルエン系での $[2]$ と $[6]$ の K の大きさは水溶性の順序と逆転しており、分岐状ホスフィンの分配平衡定数が水溶性の度合から予想されるより小さい傾向を示している。分配平衡定数は水に対する親和性と有機溶媒に対する親和性の比として理解できるので、この逆転する原因は分岐状ホスフィンが直鎖状ホスフィンより有機溶媒に対して高い親和性を有するためと推定できる。

3.2 $\text{W}(\text{CO})_6$ -水溶性ホスフィン系触媒を用いる水性ガスシフト反応

まず Grim らの方法¹⁴⁾によって水溶性ホスフィン錯体、 $\text{W}(\text{CO})_n\text{L}_{(6-n)}$ ($n=4, 5$) を合成することを試みたが、 $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$, および遊離の L を含む油状物質を与え、これを単一の純粋な錯体に分離することができなかった。このため本研究

Table 4. Water gas shift reaction catalyzed by the $W(CO)_6$ -phosphine in water and water/anisole^{a)}

Catalyst [$W(CO)_6$ -5 L]	L =	Catalytic activity (turnover number) ^{b)}	
		in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH_{aq}	in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $KOH_{aq}/\text{Anisole}$
None		17	14
$P(n\text{-Bu})_3$		99	60
$P(CH_2CH_2CH_2OCH_3)_3$	[1]	223	134
$P[CH_2(CH_2CH_2O)_2CH_3]_3$	[2]	258	148
$P[CH_2(CH_2CH_2O)_3CH_3]_3$	[3]	472	236
$P[CH(CH_3)CH_2CH_2OCH_3]_3$	[4]	64	30
$P[CH(CH_3)(CH_2CH_2O)_3CH_3]_3$	[6]	60	27

a) $W(CO)_6$ (0.1 mmol), Phosphine (0.5 mmol), $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH aqueous solution (10 ml), Anisole (1 ml, if any), CO (30 atm), 200°C , 20 h.

b) $(H_2 + CO_2)/2 \cdot W$ (mol/g·atom) in 20 h.

では触媒として $W(CO)_6$ に 5 倍モルの水溶液ホスフィンを添加した系を用いた。水性ガスシフト反応は 200°C で行ない、触媒活性は 20 時間後のタングステン原子あたりの水素または二酸化炭素の生成量、すなわちターンオーバー数を指標にして表 4 に示した。 $W(CO)_6$ は完全に疎水性であるため、水溶性ホスフィンを添加しないと、反応後も微粉末にした $W(CO)_6$ が KOH 水溶液中に懸濁しており、その系の触媒活性はいちじるしく低かった。トリブチルホスフィンを添加した系では、反応後の水溶液中に淡黄色の油状物質が分散していたが、活性はいくぶん向上した程度であった。これに対し、水溶性ホスフィン [1]~[3] を添加すると、触媒活性は無添加の系にくらべ数十倍に増大した。触媒活性の増大する順序は [3] > [2] > [1] > $P(n\text{-Bu})_3$ で、これはホスフィン自身の水に対する溶解度の順序とよく一致している。ホスフィン [1] および [2] を添加した系の反応後の状態は、トリブチルホスフィンの系にくらべ油状物質が少なく、水層も淡黄色であった。このことは明らかに生じた錯体種の一部が水に溶解していることを示す。さらに、[3] を添加した系の水溶液は均一で油状物もなく、錯体種はすべて水溶液中に溶解していた。これらの事実は、この触媒活性の増大が錯体種の親水性の向上による水中での触媒濃度の増加によることを示している。

分岐鎖をもつホスフィン [4] および [6] を添加した系の触媒活性は小さかった。[6] を用いた系では、反応後の油状物は少なく、水層は淡黄色であった。水層を分離し、乾固して得られた油状物の赤外スペクトルは金属カルボニル基によるピーク (2070 , 1970 , 1935 , 1910 , 1880 cm^{-1}) を示し、錯体種が水中にも溶存していることを示す。この低活性の原因は明らかでないが、これらは電子供与性の強い配位子で、しかも立体的に大きいため¹⁵⁾、金属カルボニル基への水酸化物イオンあるいは水分子の求核反応¹⁶⁾ が阻害されることが理由の一つに考えられる。

水-アニソール二相系中の水性ガスシフト反応も、水だけを溶媒にした場合と類似の触媒活性の順序を示した。アニソールは $W(CO)_6$ を溶かすことができるが、 $W(CO)_6$ だけを用いた系は固体粉末を水中に懸濁させた系と同様にいちじるしく低活性であった。このことは、触媒が水あるいは KOH の入りこみにくい

相中に存在すると低活性になることを示している。水溶性ホスフィンを添加した系の触媒活性は、水だけを溶媒とする系のそれより小さいが、これは触媒活性種の一部がアニソール層に残存しているためと考えられる。したがって、この系の活性の順序は、水溶性の順序より、むしろ触媒活性種の水-アニソール系での分配平衡に依存していると考えられる。

水溶性ホスフィン [3] を用いた場合、その添加量と触媒活性の関係を図 2, 3 に示す。 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液中の反応において、添加ホスフィン量が $W(CO)_6$ に対して 2 倍モル以内の系は、反応後も $W(CO)_6$ の一部が溶け残っていた。3 倍モル以上添加すると $W(CO)_6$ は溶解し、溶液は均一になった。触媒活

Fig. 2 Effect of the phosphine to $W(CO)_6$ ratio on the catalytic activity in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH aqueous solution

Fig. 3 Effect of the phosphine to $W(CO)_6$ ratio on the catalytic activity in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH_{aq} -anisole

15) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313(1977).

16) D. J. Darensbourg, B. J. Baldwin, J. A. Froelich, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4688(1980).

性は5倍モルまで添加量に比例して増大したが、それ以上を添加してもほぼ一定の値を示した。水-アソールの二相系溶媒を用いた反応においても、ホスフィンの添加効果は水系のそれに類似していた。二相系でも大過剰のホスフィン添加が活性に影響しないことは、遊離ホスフィンの相間移動触媒作用（すなわち KOH を有機溶媒相中に輸送する作用）は重要な要素でないことを示している。

触媒活性種の検討は、ホスフィン〔3〕を用いた系の反応後の水溶液から、含まれる錯体種をエーテルで十分に抽出し、これを ^{31}P -NMR (C_6D_6 中, 85% H_3PO_4 基準) で解析することによって行なった。検出できた錯体種は $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ 〔7〕(δ -6.28 ppm, $J_{\text{WP}}=232.3$ Hz), *trans*- $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ 〔8〕(δ -2.17 ppm, $J_{\text{WP}}=270.4$ Hz), *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ 〔9〕(δ -9.72 ppm, $J_{\text{WP}}=225.2$ Hz) であった。これらの帰属は既知の対応するトリブチルホスフィン錯体¹⁷⁾¹⁸⁾との比較で行なった。 $\text{W}(\text{CO})_6$ に等モルの〔3〕を添加した系の〔7〕,〔8〕,〔9〕に対応する ^{31}P の強度比は 0.56 : 0.36 : 0.08 で、遊離の〔3〕の存在量は無視できた。したがって反応系に存在した錯体種の割合は、ホスフィンを含まないタングステンカルボニル錯体 (32%),〔7〕 (56%),〔8〕 (18%),〔9〕 (4%) と推算できる。一方、4倍モルの〔3〕を添加した系の〔7〕,〔8〕,〔9〕および遊離の〔3〕の ^{31}P 強度は 0.11 : 1.36 : 0.42 : 2.11 で、これら以外のピークは無視できる強度であった。したがって錯体種の割合は、ホスフィンを含まない $\text{W}(\text{CO})_6$ などの錯体 (~0%),〔7〕 (11%),〔8〕 (68%),〔9〕 (21%) と推定できる。これらの錯体種の推定は、4倍モル添加した系の赤外スペクトル (2070, 2000, 1930, 1910, 1890, 1860 cm^{-1}) の結果と矛盾しない¹⁴⁾¹⁷⁾。ところで、4倍モル添加した系の触媒活性は等モル添加した系のそれにくらべ、はるかに高い。したがって、この反応での主要な触媒活性種は $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ より水に溶けやすい *cis*- および *trans*- $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ と推定できる。

3.3 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ -水溶性ホスフィン系触媒を用いる水性ガスシフト反応

ロジウム触媒による水性ガスシフト反応は、触媒として $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ とホスフィンを用い、120°C で行なった。表5と同じ条件下で、ジオキサン (7 ml)-メタノール (1 ml)-0.5 mol·dm⁻³ KOH 水溶液 (3 ml) の均一系溶媒を用いると、〔3〕を添加した系のターンオーバー数は 911 でトリブチルホスフィンの 895 とほぼ同じであった。このことは、この条件下では二者の間に配位子効果の差がないことを示している。しかし、溶媒を水-ヘプタンの二相系にすると、いちじるしい配位子効果が観測された (表5)。触媒活性の大きさは $\text{P}(\text{n-Bu})_3 < [1] < [2] < [3]$ の順に増大し、明らかに配位しているホスフィンの親水性が活性を増大させる主要な因子であることを示している。分岐ホスフィン〔5〕,〔6〕はその親水性から予想される活性値より小さかった。

ホスフィン添加量と触媒活性の関係を図4に示した。ロジウムに対し等モルの〔3〕を用いた触媒系の活性は小さく、2倍モルの添加で最大の活性値を示した。しかし、 $\text{W}(\text{CO})_6$ -ホスフィン系触媒とは異なり、これ以上のホスフィンの使用は活性をいちじる

Table 5 Ligand effect on the activity for the rhodium-catalyzed water gas shift reaction in water-heptane^{a)}

Catalyst ($[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ -4 L) L =	Catalytic activity (turnover number) ^{b)}
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	45
$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ [1]	212
$\text{P}[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3]_3$ [2]	353
$\text{P}[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]_3$ [3]	685
$\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3]_3$ [5]	47
$\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]_3$ [6]	107

a) $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (0.025 mmol), Phosphine (0.1 mmol), CO (30 atm), 1 mol·dm⁻³ KOH aqueous solution (7 ml), Heptane (3 ml), 120°C, 20 h.

b) $(\text{H}_2 + \text{CO})/2 \cdot \text{Rh}$ (mol/g·atom) in 20 h.

Fig. 4 Effect of the phosphine to rhodium ratio on the catalytic activity in 1 mol·dm⁻³ KOH_{aq}-heptane

しく低下させた。2倍モルの〔3〕を使用した系の反応混合物を乾固し、エーテルで抽出すると褐色の油状物が得られた。これは 1955 cm^{-1} に赤外吸収を示したが、Rh-Cl に基づく吸収を示さなかった。このことから、本反応の触媒活性種は Cl^- 配位子を

Table 6 Solvent effect on the catalytic activity of $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ -4 $\text{P}[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]_3$ for the water gas shift reaction under homogeneous and two-phase conditions^{a)}

Solvent system	Activity (turnover number) ^{b)}
Heptane-1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	685
Heptane-0.5 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	328
Heptane-water	20
Dibutyl ether-1 mol·dm ⁻² KOH _{aq}	490
Cyclohexane-1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	484
Toluene-1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	230
THF-1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	856
Methanol-1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	884
1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq} ^{c)}	860
Methanol-1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	414 ^{d)}
1 mol·dm ⁻³ KOH _{aq}	95 ^{d)}

a) $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (0.025 mmol), $\text{P}[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]_3$ (0.1 mmol), CO (30 atm), Organic solvent (3 ml), KOH aqueous solution (7 ml), 120°C, 20 h.

b) $(\text{H}_2 + \text{CO}_2)/2 \cdot \text{Rh}$ (mol/g·atom) in 20 h.

c) KOH aqueous solution (10 ml) was used.

d) $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ (0.1 mmol) instead of〔3〕 was used.

17) S. O. Grim, D. A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, **8**, 1716 (1969).

18) G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2353.

Table 7 Hydroformylation of olefins with CO and H₂O catalyzed by [RhCl(cod)]₂-P[CH₂(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃ under two-phase conditions^{a)}

Olefin	Organic phase	Temp. (°C)	Products (yield %)		
			Aldehyde	Alcohol	Hydrocarbon
Cyclooctene	Toluene	100	70	2	3
Cyclooctene	Cyclohexane	100	81	2	2
Cyclooctene	Dibutyl ether	100	92	3	1
Cyclooctene	Heptane	100	87	9	2
Cyclooctene	Heptane	120	65	33	2
Cyclohexene	Heptane	120	88	11	1
Styrene	Heptane	120	3	95 (56) ^{b)}	1
1-Hexene	Heptane	120	54 (28) ^{b)}	43 (81) ^{b)}	1
1-Hexene	Heptane	130	5	94 (46) ^{b)}	1

a) [RhCl(cod)]₂ (0.025 mmol), P[CH₂(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃ (0.1 mmol), Olefin (10 mmol), CO (30 atm), Organic solvent (10 ml), 1 mol·dm⁻³ KOH aqueous solution (5 ml), 20 h.

b) The ratios (%) of straight- to chain products are shown in parentheses.

もたないロジウムホスフィン錯体と考えられる。したがって塩基が存在しないと、表6に示すように触媒活性はいちじるしく小さくなる。ハロゲンを含まないヒドリドおよびヒドロキシ錯体を活性種とする水性ガスシフト反応については、すでに報告してある¹⁰⁾。

二相系における溶媒効果は、ホスフィン [3] をロジウムに対し2倍モル添加した触媒系で検討した(表6)。触媒活性の大きさはヘプタン>ジブチルエーテル>シクロヘキサン>トルエンの順に減少し、いちじるしい溶媒効果が観測された。この反応で、配位しているホスフィンの役割がKOHを有機溶媒相中に輸送することと仮定するなら、極性の強い溶媒中で高活性を示すと推測される。しかし、実際の触媒活性の順序はこの逆であることから、配位子の相間移動触媒作用は重要でないと考えられる。また過剰のホスフィンを添加すると活性が低下することから、解離状態のホスフィンの相間移動触媒作用も重要でない。したがって配位子効果および溶媒効果は触媒活性種の分配平衡に依存しているものと理解できる。すなわち、この水性ガスシフト反応は水相中で起こり、水相中に存在する錯体の割合を高めるような配位子系および溶媒系ほど高活性になるものと考えられる。このため、水だけを溶媒とした系のターンオーバー数をもっとも高くなる。一方、トリブチルホスフィンを用いる系では、水だけを溶媒とする系はもちろぬ、水-メタノール系溶媒でも均一にならず、この結果[3]を用いた系よりいずれも低活性になる。

3.4 水-有機溶媒二相系中での一酸化炭素と水によるオレフィン類のヒドロホルミル化反応

二相系溶媒中での水性ガスシフト反応を応用すると、一酸化炭素と水を水素源に用いるオレフィン類のヒドロホルミル化反応を

行なうことができる(表7)。シクロオクテンを用いた場合の溶媒

効果は、水性ガスシフト反応と同じで、ヘプタン>ジブチルエーテル>シクロヘキサン>トルエンの順で反応率が向上した。しかし、このヒドロホルミル化反応の段階が、オレフィンの存在する有機溶媒相にあるいは触媒の存在する水相中のいずれで起こっているか明らかでなく、現在検討を加えている。

この反応は各種オレフィン類にも応用可能である。100°Cの条件下での生成物はアルデヒドがおもであったが、120°C以上の条件下ではホルミル基の水素添加反応が進み、アルコールを主生成物として与えた。

以前に著者らは類似の反応を、疎水性錯体触媒 RhH₂(O₂COH)·[P(*i*-Pr)₃]₂ と THF を溶媒に用いて行なったが¹⁹⁾、この系では生成物と触媒の分離が困難で、蒸留およびカラムクロマトグラフィーによる分離では錯体が分解した。これに対し、水溶性ホスフィン錯体を水-ヘプタンの二相系溶媒中で用いる本反応は、触媒の分離がいちじるしく容易である。すなわち反応混合物の有機層を分液し、ついで少量の水で洗浄することにより、ほぼ完全に触媒を回収できた。この操作による触媒の分解は起こらず、再使用も可能であった。

(1983年4月、日本化学会第47春季年会発表)

- 19) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3798(1981).

Special Articles on
Chemistry of Organometallic Compounds and Applications

Synthesis of Water-soluble Phosphines Having Polyether Substituents
and Their Application to Transition Metal-catalyzed
Water Gas Shift Reaction

Tamon OKANO*, Kaoru MORIMOTO, Hisatoshi KONISHI and Jitsuo KIJII

*Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of
Engineering, Tottori University; Tottori-shi 680 Japan*

For the purpose of eliminating the disadvantages of hydrophobic transition metal catalysts, the water-soluble phosphines, $P[CHR(CH_2CH_2O)_nCH_3]_3$ ($R=H, CH_3$, $n=1, 2, 3$), having chemically stable side chains were synthesized. Their hydrophilicities were correlated with the number of the oxygen atom in the molecules on the basis of the measurements of the solubility in water and the distribution equilibrium between aqueous and organic phases. The usefulness of the phosphines as ligands for metal-catalyzed reactions in aqueous solution was studied in the water gas shift reaction under strong basic conditions as a model. The catalyst of $W(CO)_6-L$ (L =water-soluble phosphine) showed high activity in aqueous solution, and the active species were proved to be water-soluble complexes, *cis*- and *trans*- $W(CO)_4L_2$. A catalyst system, $[RhCl(cod)]_2-L$, was efficient not only in aqueous solution but also under aqueous-organic two-phase conditions. The catalytic activity in the latter case was correlated with the distribution constant of the phosphine ligands. These facts suggest that the catalysis is attributed to the phosphine complex in aqueous phase. The rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins with CO and H_2O could also be achieved under two-phase conditions. This reaction system had the advantage of simplifying the process of separating the catalyst from the organic products.

~~~~~