



## 有機金属化合物の合成 方面への活用

大阪大学工学部 堤

繁

筆者の専門である合成化学、石油化学方面の進歩を主体としてこのリサーチ・ハイライトについての筆を進めてみたい。

まず最初に特筆すべきは、従来アセチレンを原料として製造されていたビニル・モノマーが石油化学からのエチレンからも生産され得るようになったことである。

しかし、この方面に用いられる触媒がパラジウムのように高価なものであることも注目すべきことである。

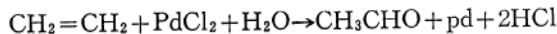
パラジウムは従来水素添加ならびに脱水素用触媒に用いられ、水素を多量に吸着することも有名である。

しかしながらエチレンから水素を引き抜いてビニル基を生成せしめるためには 180Kcal/mol 程度の大きなエネルギーを必要とし、かなり難しい反応であると考えられる。

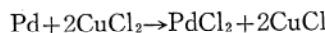
しかしパラジウム触媒はこの難しさを立派に解決してくれた。

エチレンからのアセトアルデヒドの製造法は Wacker 法として知られ、わが国ではドイツから技術導入されて目下 2 基工業的に稼動しつつある。

反応式はつぎのようである。

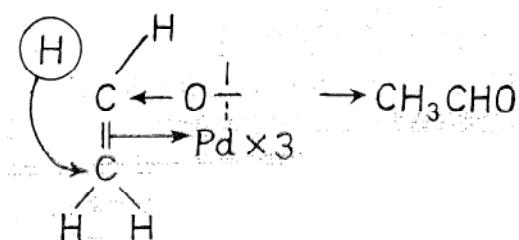


金属 Pd が析出すると反応は停止するため、工業的には連続化を行うため、



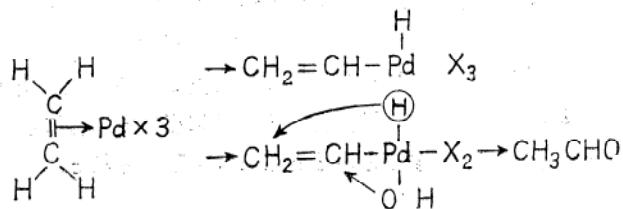
のような Redox 法を用いている。

さてエチレンからのアセトアルデヒドの生成機構については  $\text{H}_2\text{O}$  の代りに  $\text{D}_2\text{O}$  を用いても、生成アセトアルデヒドは D を含まないところから、つぎのような考え方方が提出されている。



しかし乍らこの考え方ではパラジウムの水素引き抜きの特徴がとり入れられていない。

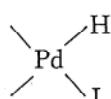
筆者はつぎのように考えている。



このような考え方が妥当であることを証する筆者の研究はシャン化パラジウムとエチレンとの反応である。

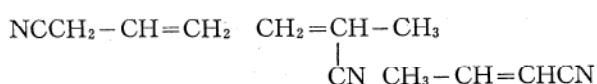
このとき溶媒としてベンゼン、アセトニトリル、DMF、DMSO のような極性のものを用いると、アクリロニトリルが得られるが、ベンゼン、シクロヘキサンのような無極性の溶媒のときにはエチレンは重合して融点 124~128°C のポリエチレンとなることが確認された。

上記のように溶媒による反応生成物の著しい相違はエチレンからパラジウムが水素を引き抜いて Hydride をつくり、これが極性溶媒との配位子 (Ligand) の生成によって安定化されると考えられ、一方配位子をつくり難



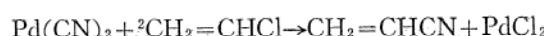
い無極性溶媒のときには実質的にエチレンからの水素の引き抜きは行われず、エチレンはシャン化パラジウム上でポリエチレンに重合すると考えられる。

エチレンの代りにプロピレンを用い、極性溶媒のときには



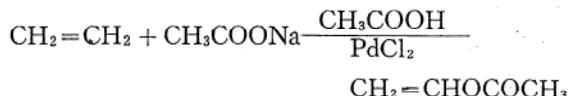
のようなものを生成し、これに対し無極性溶媒のときはポリプロピレンを生成する。

シャン化パラジウムは塩化ビニルと反応とし Ligand 交換を行ないアクリロニトリルを生成する。

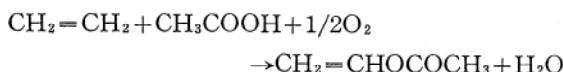


なお、エチレンと酢酸ソーダを酢酸を溶媒として塩化

パラジウムの存在の下に反応させると、酢酸ビニルを生成するが、



筆者の研究室ではパラジウム黒を触媒としてエチレンと酢酸とを酸素の存在の下に反応させて酢酸ビニルを合成することに成功したが



これらの反応の中間体は  $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$  とみられ、これとエチレンとを反応させても酢酸ビニルを成生することを確認した。

## I 塩化パラジウムによるビニル化合物の重合

塩化パラジウムを用いエチレンを重合せしめると、2量体化にとどまり、反応生成物は1-ブテン、2-ブテン（シスとトランス）で、イソブテンは得られない。

ところで前記したようにシャン化パラジウムのときは無極性溶媒の下にエチレン、プロピレンは高分子重合してポリエチレン、ポリプロピレンとなる。ところで塩化パラジウムによってブタジェンは高分子重合することが最近発表された。

塩化パラジウムとを比較した結果をつぎの表に示す。ブタジェンとスチレン、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、アクリレインを共重合せしめんとしたわけであるが、共重合はおこらず、反応生成物はポリブタジェン（PBD）で、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のときには1.2とトランス1.4-PBDの混合物であ

るのに対し、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  のときには1.4トランス-PBDのみが主体となる。

スチレン—メチルメタアクリレート、スチレンメチルメタアクリレート単独の重合は  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  両方とも重合を促進するのに対し上表に示すようにブタジェンとの共重合がおこらないのは特筆すべきで、反応はラジカル的に進行するとみられる。

## II Cis-Ligand Insertion Reaction

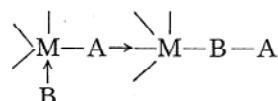
Ziegler型ポリエチレンの工業的生産に端を発し、最近では有機金属の化学が合成方面で大きくクローズアップされている。すなわちポリエチレンについてポリプロピレン、ポリブタジェンなど近代の化学の新しいシンボルである。

さらにアセチレンからのアクリル酸エステル、またはオレフィン—CO—H<sub>2</sub>の反応によるオキソアルコールの合成（オキソ反応）一では触媒としてニッケルまたはコバルトのカルボニルを用いており、金属カルボニルの化学も最近の研究の大きな対象となっている。

それではこれら有機金属化合物と石油化学の主原料であるエチレン、プロピレンのようなオレフィンとの反応はどうであろうか。

この反応は最近つぎに述べる Cis-Ligand Insertion Reaction の考え方に基いて説明されている。

いま金属（M）と炭素との結合を M—A で表わすと



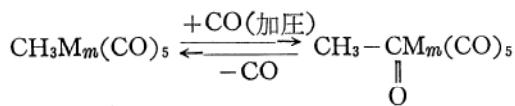
Aは別に炭素に限ったわけではなく、水素でもよい。B

表1. ブタジェン（BD）との共重合 50°C

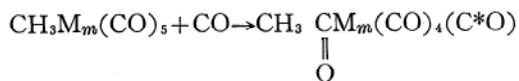
| 触媒  | 量(m.mole) | BD(g) | ビニル共モノマー    | 生成物(g) | 収率(%) | 高分子                          |
|---|-----------|-------|-------------|--------|-------|------------------------------|
| $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 1         | 10.5  | —           |        |       | 99% トランス—1.4 PBD             |
| $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1         | —     | メチルメタアクリレート | 9.6    | 25    | —                            |
| $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1         | 11.0  | "           | 9.6    | 35    | 99% トランス1.4-PBD              |
| $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1         | 10.6  | スチレン        | 10.0   | 70    | 99% 1.4—トランスPBD              |
| $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.10      | —     | スチレン        | 10.0   | 41    | —                            |
| $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 8         | 10.0  | "           | 10.0   | 10    | 77%—1.2:<br>23% トランス1.4 PBD  |
| $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 8         | 8.7   | —           | —      | 21    | 73% 1.2:<br>27% トランス—1.4 PBD |

は既にMに配位しているもの、また新しく配位するものを意味する。

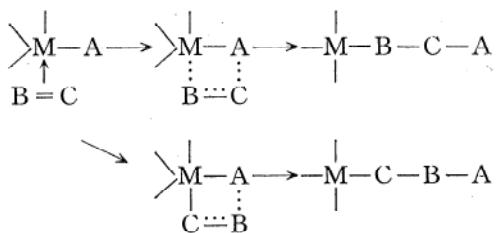
B=CO のときを例にとると



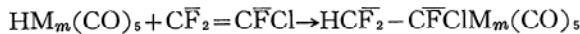
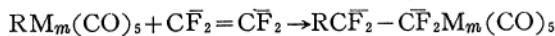
このとき Isotope C\*O を用いると



つぎにBとしてオレフィンを考えてみよう。

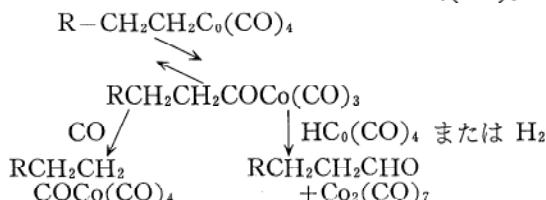
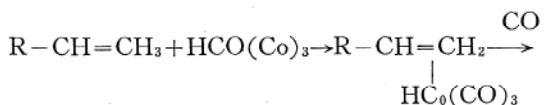
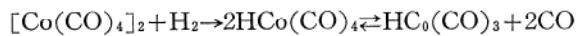
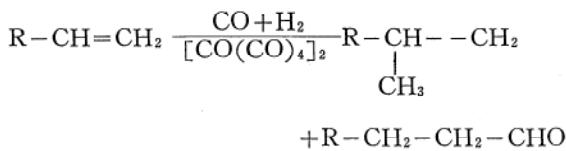


この方面の例を示すと



上記のように金属に対するオレフィンの-complex の生成を前提としついで Cis Insertion がおこるとしている。

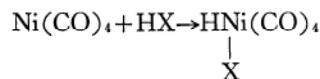
この考え方に基いてオキソ反応を説明してみる。



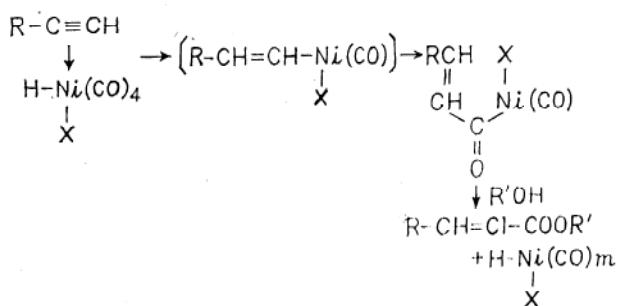
$\text{RCH}-\text{CH}_3$  の生成は逆方向の Insertion によって説

明される。

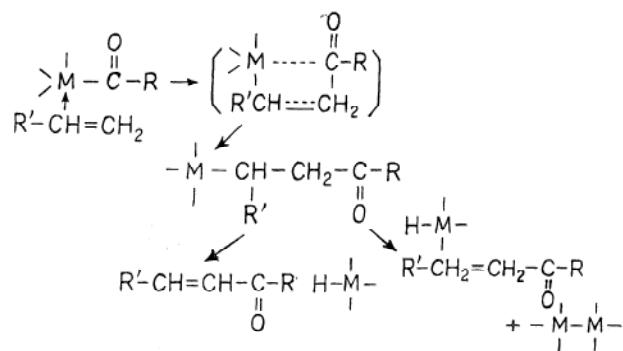
つぎにアセチレンー  $\text{CO}-\text{R}'\text{OH}$  からのアクリル酸エステルの生成について述べる。このときの触媒はニッケル・カルボニルで塩酸（一般式  $\text{HX}$ ）の存在の下で行われるので



の反応を前提とする。これにアセチレン（一般式  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ）が Cis Ligand Insertion Reaction を行うわけである。

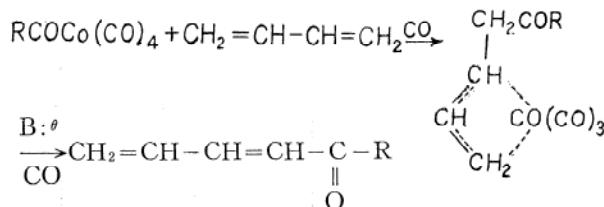


さて、本文のはじめに示したように、オレフィンを原料としてビニル化合物を合成することが興味の中心であるわけで、有機金属を用いたときに、ビニル化合物をつくるためには Metal hydride の安定度が Ligand の生成によって増大することが必要で、この方面的関係はつぎのように総括される。

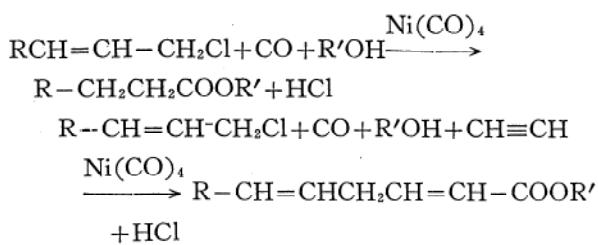


hydride  $\text{H}-\text{M}-$  の安定度は Ligand の生成によって初めて安定化されるわけで、そうでないと飽和の化合物しか得られることになる。

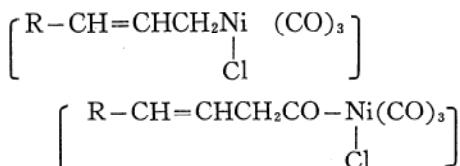
この方面の 2, 3 の文献を紹介してみる。



その他

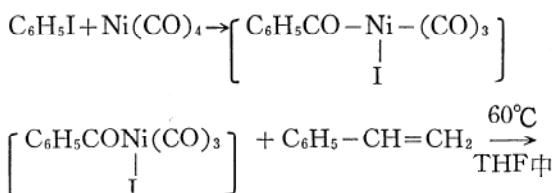


これらの反応のときの中間物は



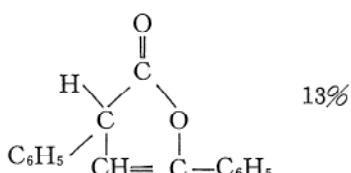
と考えられる。

筆者の研究室で行った研究をつぎに例示する。



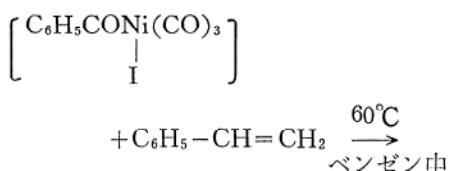
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH-C}_6\text{H}_5$  4%

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  5%



THF (テトラヒドロフラン) のような極性溶媒を用いたときには金属との Ligand 生成によって、反応生成物は主として不飽和のものからなっている。

これに対しベンゼンのような非極性溶媒を用いると



$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  43%

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  少量

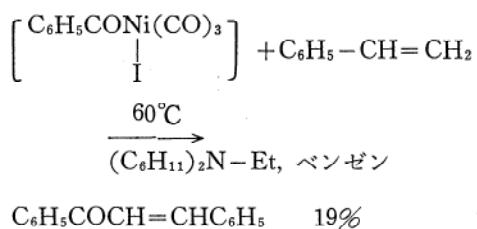
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$  少量

ラクトン 少量

すなわち、ベンゼンのときのように、無極性溶媒のときには不飽和のものはほとんど得られず、飽和のものが主生成物となる。

しかし、ベンゼンのときにも、これに Ligand をつく

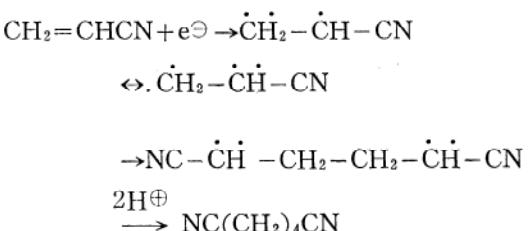
り易いアミンたとえば  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{Et}$  を加えると、極性溶媒を用いたときと同様な結果を示す。たとえば



### III 有機電解反応の工業的応用

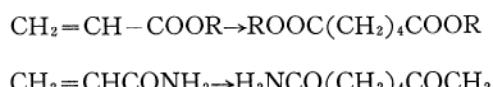
電解反応は従来主として無機関係に限られていたが最近ナイロンの原料製造に用いられはじめた。

たとえば



この反応はせんじつめると、陰極から 1 個の電子がアクリロニトリルに与えられることによってはじまる。

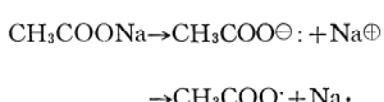
アクリロニトリルとは同様に



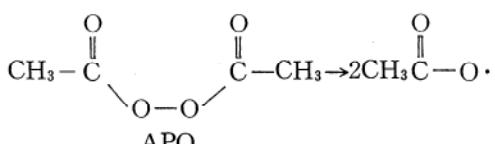
の反応が可能となり、工業的に実施される公算がましてきた。

さらに、ビニル・モノマーの高分子重合を電解槽で行わしめることも可能となってきたようである。

たとえば

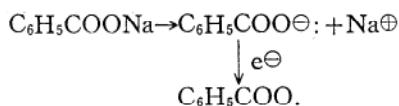
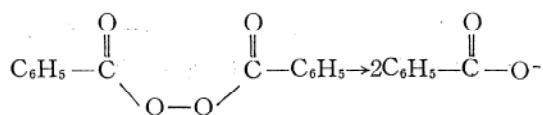


$\text{CH}_3\text{COO}^-$  はビニル・モノマーの重合剤として用いられる APO



の分解生成物と同じものを与えるわけである。

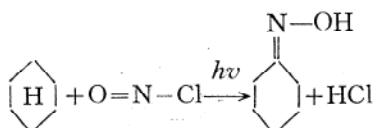
BPO の分解生成物も電解によって得られる。



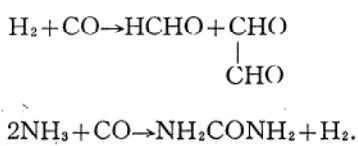
なお、陰極と陽極との中間に位するアニオンを巧みに利用してアニオン重合を行わしめる試みもなされている。

#### IV 光化学反応

光化学反応は東洋レーヨンKKの手によってナイロンの原料つくりに工業的に応用されつつある。これは PNC 法として有名であり、反応は



光化学反応は



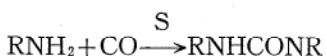
の反応を可能ならしめた。上記の中後者の尿素の合成は、比較的水にとけ難い、遅効性の尿素誘導体の合成に役に立つであろう。RNHCONHR 型のものは水にとけ難く、雨が降っても水に流され難い特徴をもっている。

光化学によらない尿素誘導体の製造は、またパラジウム触媒を用いても可能である。

たとえば



また



#### むすび

合成方面への貴金属触媒の積極的な応用は、従来の考え方、すなわち触媒が安くなければ工業的に使用が難しいという常識をくつがえしたようである。

しかして有機と無機の中間に位する有機金属の化学が今後ますます大きくクローズアップされることは確実であろう。

有機金属化合物と光反応または電解反応との併用、さらに Plasma-jet, Laser のような電気的技術の合成方面への利用も見のがしてはならないことであろう。