

遷移金属錯体を用いる新触媒反応の開発



研究ノート

茶谷直人*

Development of New Transition-Metal-Catalyzed Reactions

Key Words: Transition Metal; Catalysis; Carbonylation; Skeletal Reorganization

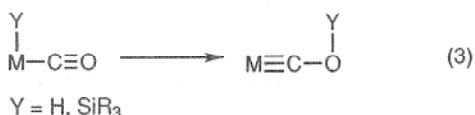
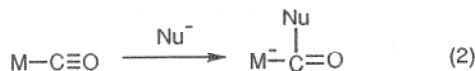
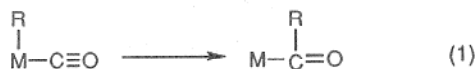
1. はじめに

有機金属化学の研究の醍醐味の一つは新しい発見にある。従来の知識、経験からの予想を超えた発見の可能性はひじょうに高い。合成化学の分野に限定しても出発原料と生成物の構造を見た時、その生成機構が今までの常識、知識では予想されない反応が多く見い出されてきた。このことは触媒サイクルに従来型でない素反応を含んでいることを示している。すなわち、ひとたび新しい触媒反応が見い出されると必ず新しい鍵となる素反応の発見につながる。この新しさを看破することがさらに新しい触媒反応の発見へと導く。残念ながら、最近、そのような新しい発見の例が少なくなっている。ここでは、われわれのグループで最近見出した新しい触媒反応を幾つか紹介する。これらの反応は、いずれも新しい変換反応で、合成化学的に興味があるだけでなく、反応機構的にも新しい点を含んでいる。

2. 新しい一酸化炭素取り込み反応

一酸化炭素は、アルデヒド、ケトン、カルボ

ン酸、エステルなどのカルボニル化合物合成の重要な試薬の一つである。これら一酸化炭素取り込み反応(カルボニル化)の触媒サイクルでもっとも重要な、鍵となるステップは一酸化炭素が取り込まれる過程である。今まで知られているカルボニル化反応はどのような過程を経て一酸化炭素が取り込まれているのであろうか。従来のカルボニル化反応の大部分は、金属上の配位子Rの配位一酸化炭素の炭素への1, 2-シフト(式1)を経ている。また、外部求核剤の配位一酸化炭素への求核攻撃(式2)を経る触媒反応の例も多い。われわれは、式1, 2では説明できない新しい一酸化炭素取り込み反応を見出した。この反応は、金属の配位子Yの配位一酸化炭素の酸素への1, 3-シフト(式3)を経ているものと期待される。



* Naoto CHATANI

1956年4月6日生

1984年大阪大学大学院工学研究科

石油化学専攻博士後期課程修了

現在、大阪大学大学院工学研究科、

分子化学専攻、助教授、工学博士、

有機合成化学、有機金属化学

TEL 06-879-7398

FAX 06-879-7396

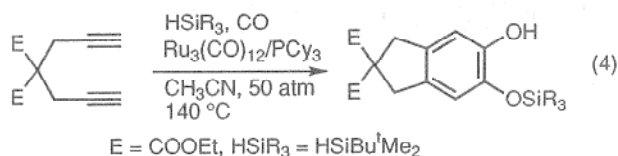
E-Mail chatani@ap.chem.eng.

osaka-u.ac.jp



ジインとヒドロシラン、一酸化炭素との反応をルテニウムカルボニル触媒(2モル%)存在下、140度、50気圧で行なうとカテコール誘導体を与えた(式4)。ジインと一酸化炭素との反応により一分子の一酸化炭素が取り込まれ、シクロペンタジエノン誘導体が生成する反応は良く知られているが、ジイン類に2分子の一酸

化炭素がそれも連続して触媒的に取り込まれるのは初めての例である。



本反応は種々のジインにも適用できることがわかった。有機合成化学において、官能基選択性すなわち、種々の官能基が分子内に存在してもその反応が進行するかどうかはひじょうに重要である。本反応は、炭素鎖だけでなく酸素、窒素、硫黄原子を骨格に有していても特に問題なく反応する。また、ケトン、エーテル、アミド、スルフィド、プロパルギルエーテルなどの官能基が分子内に存在しても、影響されことなく反応は進行する。また、末端ジインだけでなく置換基を有するジインにも適用できる。

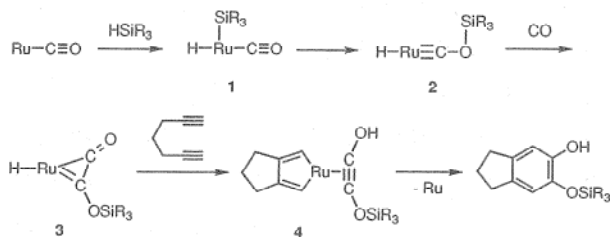
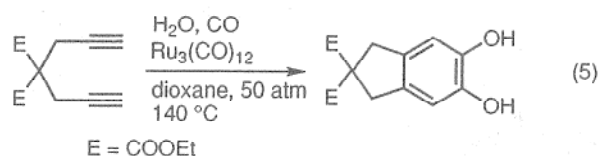


図 反応機構

現在のところ考えている反応機構を図に示した。鍵過程は金属の配位子の配位一酸化炭素の酸素への1, 3-シフトである。まず、ルテニウム錯体にヒドロシランが酸化的付加し、1が発生する。続いて、(ヒドリドかシリル基かは不明であるが便宜上シリル基がシフトすると仮定する)シリル基の配位一酸化炭素の酸素への1, 3-シフトによりシロキシカルバイン錯体2が生成する。これがさらに一酸化炭素と反応し、 η^2 -ケテニル錯体3を経てジオキシアセチレン錯体を生成する。これがジインと反応し、カテコールを与えられると思われる。

興味あることにヒドロシランの代わりに水を用いてもカテコール誘導体が効率良く生成することがわかった(式5)。一般的にヒドロシランを用いるより水を用いるほうが収率が良いことが多い。水の量の検討を行った結果、基質に

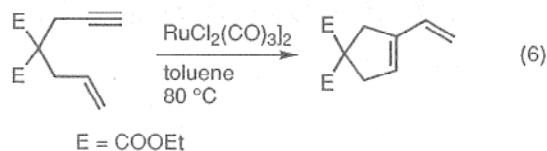
対して6当量の時、もっとも収率がよかった。水を加えない系では原料は回収された。



式4, 5は新しいカテコール合成反応であるだけでなく、鍵過程としては式3を含む新しい触媒反応である。式3の考案が式4の反応から式5への展開を生んだと言える。

3. 新しい骨格再配列反応

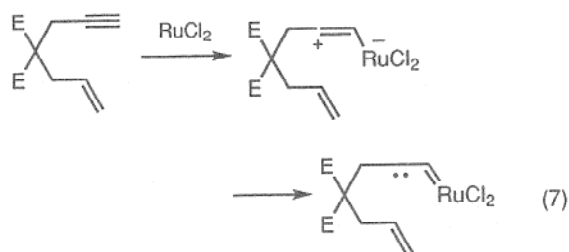
ジエン、エンイン、ジインなど分子内に2つの炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物の環化反応は5, 6員環合成の有用な方法の一つである。なかでも、エンイン類の環化異性化反応は注目されている反応の一つである。このエンイン類の環化異性化反応は次の3種類に分類することができる。(1)1, 3-および1, 4-ジエンを有するシクロペンタン環合成、(2)[2+2]付加環化によるシクロブテン環合成、(3)1, 6-エンイン骨格の再配列による1-ビニルシクロペンテンへの変換である。特に(3)の反応はエンインメタセシスと呼ばれている全く新しい反応である。この反応はエンイン骨格の再配列すなわち炭素-炭素結合の切断と再結合を含んでいる。一般的に言って、環化異性化反応は、出発原料と生成物の分子量が同じで、沸点、極性が類似しているため変換効率が100%で、生成物の選択性も100%でなければ、原料、副生成物と主生成物との分離が困難となる。



最近、われわれのグループでは塩化ルテニウムを触媒とするエンイン骨格の再配列反応を見出した(式6)。われわれの系では原料は完全に消費され、単一の生成物のみが得られた。反応を一酸化炭素雰囲気で行うと収率が大幅に向上した。また、ホスフィン、アミン、イソニ

トリルなどの添加物を加えると反応は全く進まなくなる。

オレフィンに置換基を付けると、反応時間が大幅に短縮され、いずれの場合も1, 2時間で反応は終了する。また、原料オレフィンの立体化学に関係なくトランスオレフィンが選択的に生成することがわかった。また、1, 7-エンイン類の1-ビニルシクロヘキセンへの変換も達成された。



反応機構に関しては今のところ未知の点が多く、ここでは反応機構を示すのはさけるが、式7のような素反応が鍵過程の一つではないかと現在のところ考えている。これ以外にも酸化的環化によるルテナシクロペンテン中間体を経る機構やクロロルテネーションによるビニルルテ

ニウム中間体を経る機構があり、反応機構な解明は今後の課題である。しかし、式7を経ているならば触媒として塩化ルテニウムに限定されるはずがないと期待される。実際、触媒の検討を行った結果、ロジウム、レニウム、イリジウム、白金、金など金属塩化物も高い触媒活性を示すことがわかった。また、それぞれの金属で基質適用性が異なることもわかった。これほど多くの触媒が適用できる触媒反応はきわめて稀である。

4. 終 わ り に

以上、われわれのグループで発見した新しい反応について述べてきた。いずれの反応も新しい触媒反応であり、選択的に単一生成物を与える点で有機合成化学的に興味ある反応である。また、反応機構的にも新しい素反応を含んでいることが期待される(式3, 7)。この素反応をもとにさらに新しい触媒反応の開発を目指している。これらの新しい発見は新しい触媒反応発見への糸口になるにちがいない。

