



一酸化炭素とヒドロシランを用いる触媒反応

村井真二*

1. はじめに

有機合成化学では、何を、どのようにして、作るかが常に問題となる。この合成目標と合成手法に関する課題は、学問の進歩と時代の要請によって移り変わり、約10年をひと区切りとしての急速な進展が続いているように思われる。とくに、新しい合成手法の開発に関する最近の進歩は著しい。これは、有機化学者がいろんな元素を合成反応に利用しはじめたことによるものであろう。これまで伝統的に使われてきた少数の元素の枠を超え、いかなる元素でも、その諸特性を明らかにすれば、合成反応の適切な局面で利用できるものであるという考えが、広がってきている。実際、最近の合成反応では、従来考えられなかったようなさまざまな元素が利用され、新しく発見された特性が活用されている。これらの新しい諸反応は、従来の合成反応では不可能であったことを一挙に可能にする場合も少なくない。しかし、多くの新反応が単に珍しいというだけで、直接役立つ場を見出せないで終わってしまうのも、また事実であろう。だからといって、新反応の開発の重要性が減るものではない。とくに、新しい現象の発見に基づく新反応の開発は、新合成手法を提供できるだけでなく、合成目標の新領域の開拓に結びつく可能性も有している。

2. 一酸化炭素

このような背景を念頭に置いて、最近われわれが行なっている研究の1つが、以下に述べる一酸化炭素とヒドロシラン剤を反応すると新しい反応の開発である¹⁾。一酸化炭素を反応剤としてとりあげているのには、いくつかの理由が

ある。第1の理由は、一酸化炭素は安価で大量に得られる点にある。とくに、資源・エネルギー面で石油系原料を石炭系原料で補完していく目的を持つ、通産省の大型プロジェクト「C₁（シーワン）化学」では、石炭などの化石資源から大量に供給可能な一酸化炭素の利用技術の新展開が1つの中心となっている。第2の理由は、一酸化炭素の多様な反応性を合成化学反応に活かす研究は、長い歴史と実績があるが、未開拓の面もまだ広大と考えられるからである。その他にも一酸化炭素を用いる研究を行なっている動機は多い。たとえば、一酸化炭素は、有機化合物の炭素数を1つ増加させる目的には、最適の反応剤の1つと考えられる。とくに、この増加する炭素原子が、原料有機化合物と炭素-炭素結合をつくる場合には有用であり、さらに導入された炭素原子上に新たな官能基が形成されていれば、官能基変換法としての興味ある用途が期待される。

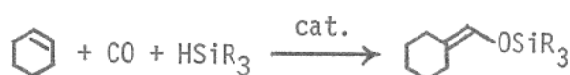
3. 一酸化炭素とヒドロシランを用いる触媒反応

研究の経緯と、見出された新触媒反応の2・3の例を述べる。水素と一酸化炭素との混合ガスは合成ガスの名で広く知られており、なかでも、合成ガスとオレフィンから遷移金属触媒を用いてアルデヒドなどを得る反応は、オキソ反応として工業的にも学問的にも重要な反応である。一方、水素とヒドロシランは種々の遷移金属錯体に対し、極めて類似した反応挙動を示すことが知られている。そこで、オキソ反応の原料の1つである水素をヒドロシランで置きかえた場合、どのような結果が得られるかという興味が本研究の出発点となった。

オレフィンと一酸化炭素とヒドロシランとの触媒反応を探索するにあたり、検討の必要な反

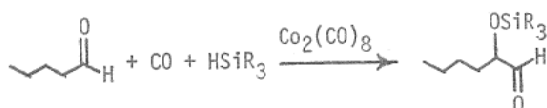
* 村井真二 (Shinji MURAI), 大阪大学, 工学部, 石油化学科, 助教授, 工学博士, 有機化学

応変数は反応条件や触媒とする遷移金属錯体の種類まで含めると限りがないほど多い。数ヶ月間の検討により反応要因を限定して行き、最終的には、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどの錯体を用いたとき、次の反応が見出された。生成物中には、オレフィン、一酸化炭素、ヒドロシランの各1分子が取り込まれている。興味あることに、範としたオキシ反応との形式上の相似はない。



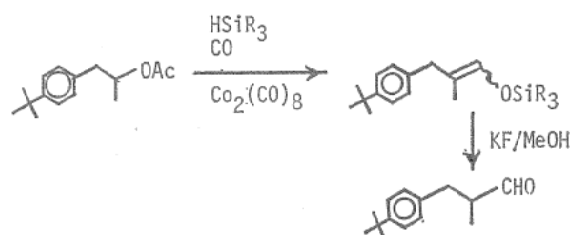
このオレフィンの反応について、適用範囲と限界を明らかにした後、生成物に至る反応機構を検討した。コバルトカルボニルを触媒として理いた反応では、反応機構的に、中間体としてオレフィンがホルミル化されたアルデヒドを経由すること、さらに中間体から生成物に至る過程ではシリルコバルトカルボニルが重要な役割を果たしていること、などが順次明かにされた。

そこで、中間体と推定されたアルデヒドを直接触媒存在下一酸化炭素とヒドロシランと反応させることを検討した。とくに、一酸化炭素を用いて、アルデヒドカルボニル基の炭素原子に一酸化炭素の炭素原子を触媒的に結合させるといふ、これまで未知の形式の反応の実現を目標とした。この種の反応は未知ではあるが、C₁-化学において一酸化炭素から炭素数2個以上の化合物の合成をめざす場合に、基本的な素反応の1つとして極めて重要な反応であると考えられる。種々検討の結果、脂肪族アルデヒドの炭素を、一酸化炭素とヒドロシランを用いてホルミル化する反応が開発された。



この反応の触媒として、コバルトカルボニルが有効であった。一酸化炭素を遷移金属錯体を用いて基質と結合させるには、一酸化炭素取り込み過程の前段階として、炭素—金属結合の形成が必須である。上記反応では、触媒活性種であるシリルコバルトカルボニルが、基質アルデ

ヒドのカルボニル基に付加するときに、炭素とコバルトの結合ができる方向に付加しているものと考えられる。この考え方を一般化すれば、シリル基のケイ素中心の高い酸素親和性を駆動力として、炭素—遷移金属結合を生成せしめるという、新しい方法論となる。この新方法論の有効性を実証するために、つぎにアルデヒド以外の種々の含酸素化合物の反応を検討した。その結果、つぎに1例を示すように、炭素—酸素結合を切断しその位置に一酸化炭素を組み入れる一般的方法の確立を見た。生成物は、種々の



化合物に変換するのに適したエノールシリルエーテルであり、例としてアルデヒドへの変換をあわせて示した。例に示したアルデヒドは、シクラメンアルデヒドより優れた代替香料として知られているのみならず、最近医薬、農薬の原料として注目されている。

上記の一連の新反応は、典型元素であるケイ素の特性が、遷移金属との組み合わせにより効果的に発現された結果開発されたものといえる。今後この未開拓の領域で、着実な検討を続けていく必要があるものと思われる。

4. おわりに

有機合成化学の1つの妙味は、精密な分子レベルで設計された実験室規模での反応が、ほとんどそのまま生産反応へと移行し得る可能性を含んでいることであろう。上記反応に関しては、ヒドロシランの経済性の欠点を克服することが重要な課題であり、たとえば末端副生物となるシロキサンを水素を用いてヒドロシランへと再生する方法の開発が望まれる。さらに、一連の反応で得られた知見を、ヒドロシランと一酸化炭素との組み合わせではなく、水素と一酸化炭素の組み合わせに立ちかえて再考し、合成ガスを用いる新しい反応の開発を試みるのも重要な課題の1つであると考えられる。

参考文献

- 1) 総説. S. Murai, N. Soroda, Angew, Chem, Int, Ed, Engl., 18, 837 (1979); 村井真二, 園田 昇, 有機合成協会誌39, 301 (1981).



限りある資源を大切に……
の姿勢を守るDNT

現在は、“鉄の文明”と評され、今日の世界から鉄を無くしたら、恐らく一切の文化は終息するだろうといわれています。
DNTは、創立の礎となった重防食塗料「ズボイド」を通じて既に半世紀近く私たちの大切な鉄を守りつづけてきました。
そして、これからもDNTはズボイドを生みだした重防食技術をベースに、独自の技術開発を進め、さらに、海外の優れた技術と協力しあって、より優秀な重防食システムとして結合させ、限りある資源を守りつづけていきます。

●創造と調和をめざす●



DNT
大日本塗料

●大阪市此花区西九条6-1-124
〒554 ☎(06) 461-5371(大代)
●東京都千代田区丸の内3-3-1
〒100 ☎(03) 216-1861(大代)