遷移金属錯体を用いる有機合成

辻 二 郎*

Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes

Jiro TSUJI*

I. はじめに

有機合成化学協会三十周年記念号に有機金属錯体の合成化学的応用について、最近の進歩と今後の展望をまとめるようにのご指示をうけた。ぼう大なこの分野の研究をうまくまとめることは容易でなく、ご期待に答えられるか疑問であるが、ここでは最近二、三年間に見出された合成反応のいくつかのトピックスを紹介する。最近の進歩を網羅することは、限られた範囲ではむづかしいし、Metathesis 反応¹⁾などはすでに紹介したので省略し、筆者の興味にしたがってトピックスを選んだので、あるいはもっと重要と考えられる研究例を落していることがあることを、おことわりしたい。そして最後に、今後の展望にもふれたいが、これはむしろ管見という方が適切であると思う。

II. カルボニル化反応

工業的に実施されているカルボニル化反応としては、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いるオキシ反応と、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を用いるレップ反応がある。パラジウム触媒を用いるオレフィンのカルボニル化反応も収率よく進行するので、あるいは工業化されるかもしれない。最近になって、ロジウム錯体を触媒として、メタノールをカルボニル化し、酢酸を工業的に合成する方法が、モンサント社の研究者によって完成された²⁾。メタノールのカルボニル化反応はこれまでコバルト触媒を用いて研究されてきたが、反応条件がかなりきびしい。ロジウム錯体はオキシ反応の触媒になるほか、脱カルボニル反応など、いろいろな特異な触媒作用を示すことが知られている。

ロジウム触媒を用いるメタノールのカルボニル化反応

* 東レ株式会社基礎研究所 ()

* Basic Research Laboratories, Toray Industries Inc. ()

では、一酸化炭素圧は一気圧程度の低圧でよい。メタノール中でも酢酸メチルはほとんど生成しないらしく、選択率は 99% である。ロジウムと共に助触媒としてヨウ化物が用いられる。反応は次の 5 段階で進む。

まずヨウ化メチルがロジウム錯体に酸化的付加反応をして、メチルロジウム錯体を生成する。これに一酸化炭素が挿入してアセチル錯体になり、還元的脱離で酢酸を遊離させるものと考えられる。ロジウムはパラジウムよりも数倍高価な貴金属であるが、それを使用して、均一系で酢酸のような廉価な化合物が工業的に製造できるようになった。ロジウム触媒は損失も少なく、しかも効率的な触媒であるといえる。

新しいカルボニル化反応として、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を触媒とし、アルデヒドとカルボン酸アミドから N-アシルアミノ酸が合成できる³⁾。

たとえば、イソブチルアルデヒド (50 ミリモル) と、アセトアミド (50 ミリモル) から、N-アセチルパリン (35 ミリモル) が生成する。この反応は丁度 Strecker のアミノ酸合成反応のアンモニアの代りにカルボン酸アミドを用い、青酸のかわりに一酸化炭素を用いたことになる。ところでアルデヒドは同じ触媒を用いてオレフィンのオキシ反応で生成するので、上記の反応とオキシ反応とをくみあわせて、次式のようにオレフィンから直接アミノ酸が合成できることになる。

がある。これらの反応試薬の大半は、ブタジエンとも反応し、これらがブタジエン二量体に導入されることがわかったのである。しかもこのブタジエンの反応は、パラジウムに関し触媒的に進行する。 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ や $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (マレイン酸) のような $\text{Pd}(\text{O})$ のホスフィン錯体を用いることができるが、酢酸パラジウムと PPh_3 とを触媒に用いるのが便利である。最近、ニッケルの特殊なホスフィン錯体を触媒として、アミン^{10,11}、アルコール¹²、活性メチレン化合物¹³をブタジエンに付加させる反応が報告されたが、選択性は高くなく、混合物が得られる。

パラジウムを用いるブタジエンの二量化は萩原^{14,15}によって始めて報告された。 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (無水マレイン酸) を触媒にすると、非プロトン性溶媒ではブタジエンは、1,3,7-オクタトリエンになる。イソプロピルアルコール中では反応速度が大きくなる。

パラジウム触媒を用いるブタジエンの二量化反応の有用性は、いろいろの官能基を末端にもったオクタジエニル化合物が合成できることである。国内、国外で、とくに企業の研究所でこの反応は広く研究されている^{16~20}。なかでも工業的な見地から最も注目されるのは、*n*-オクタノールの合成である。この目的のためには、ブタジエンと水とを収率よく反応させるのが望まれる。しかし、水とブタジエンとを適当な溶媒を使用して反応させても、ほとんど反応しない。ところが最近になって、水と混和する溶媒を用いて、炭酸ガスを相当量共存させて反応させると、オクタジエニルアルコールが収率よく生成することがわかった¹⁹。生成物を還元すれば *n*-オクタノールになる。

炭酸ガスがどのような役割を果たしているかは不明である。*n*-オクタノール

を合成する今一つの方法として、トリメチルシランをブタジエンに反応させ、生成物を加水分解し、還元すると *n*-オクタノールが得られる²⁰。

酢酸とブタジエンの反応も¹⁴、*n*-オクタノール合成の目的で広く研究されている。この反応も、単に酢酸とブタジエンを反応させるだけでは反応速度が低く、実際のでないが、適当な溶媒を用い²¹添加物を使用することによって、反応速度や収率をあげることが可能になった。添加物としては塩基、たとえば酢酸カ

リや²²、三級アミン²³をかなり多量に加えるのがよい。この方法で収率よくブタジエンと酢酸を反応させることができる。アルコールからはオクタジエニルエーテルが生成する²⁴。

アンモニアとブタジエンの反応にもある程度、工夫を要する。溶媒の種類と量などを適当に選べば、ブタジエンはアンモニアと反応し、トリオクタジエニルアミンになる²⁵。

一級および二級アミンの水素もオクタジエニル基で容易に置換される^{14,15}。

エナミンはブタジエンで α -位がアルキル化される⁷。

活性メチレン化合物、つまり二個の電子吸引性基をもつ化合物の活性水素も、収率よくオクタジエニル基で置換される。マロン酸エステル、アセト酢酸エステルなどがその例である²⁶。活性メチレン化合物との反応は通常、二個の陰性基を有することが必要で、エステルや、アセトンのような単純なケトンには反応しない。その例外はニトロアルカンである。ニトロメタン、ニトロエタンのようなニトロアルカン類の水素が置換され、長鎖ニトロ化合物を生成する²³。このニトロ化合物を還元すれば、アミンになるが、このアミンは一級のアミノ基が炭素鎖の中央に位する特徴のあるアミンである。

ヒドロシランのブタジエンへの付加もおこるが、他の場合と若干異なる。トリメチルシランはブタジエン二分子と反応し、1-トリメチルシリル-2,6-オクタジエンになる。ところがトリクロルシランとでは、ブタジエンは二量化せず単純なヒドロシリル化がおこる^{27~29}。

イン触媒で、ブタジエンと同様にイソプレンは二量化し、末端に官能基が導入されるが、天然物と同じ構造のものを選択的に得ることはむづかしく、異性体混合物になる³⁸⁾。たとえば比較的选择性のよい一例をあげると、メタノール中で $C_3H_5Pd_2(PPh_3)_2X$ を触媒に用いて、イソプレンを反応させると、次の化合物が 80% の選択率で得られるが天然のゲラニオールとは官能基が反対側についている³⁹⁾。

テルペン類の合成に π -アリルニッケルの反応が応用できることが明かになりつつある。上記の farnesoic ester の合成はその一例である。ゲラニオールを合成するのに、臭化プレニルを $Ni(CO)_4$ と反応させ、1,1-ジメチル- π -アリルニッケル錯体にし、これに 1-ブロム-4-アセトキシ-2-メチル-2-ブテンを反応させる方法が報告されている^{40,41)}。酢酸ゲラニルの収率は 60% である。

酢酸ゲラニルは次の反応でも合成されている⁴¹⁾。

さらに臭化ゲラニルと $Ni(CO)_4$ から π -アリル型錯体を合成し、これに 1-ブロム-4-アセトキシ-2-メチル-2-ブテンを反応させて酢酸ファルネシルが合成された。

この反応の繰り返して、イソプレン単位をのばして行き、ポリプレニルアルコールが得られる可能性がある⁴²⁾。また補酵素 Q の合成でプレニルアルコールを芳香核に導入するのに π -アリルニッケルとヨードベンゼンの反応性が利用されている⁴²⁾。 Q_1 、 Q_2 をはじめ、 Q_{10} が次の方法で合成された。1-メチル-1-ホモソラネシル- π -アリル

ニッケル錯体と、下記のブロムベンゼン誘導体を反応させ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-6-デカプレニル-1,4-ジアセトキシベンゼン (収率 40%) にし、アセチル基をはずし、塩化鉄でキノンに酸化することにより、補酵素 Q_{10} が得られた^{43,44)}。

$Ni(O)^-$ 錯体、たとえばビス- π -アリルニッケルを触媒にするとブタジエンが環化し、8員環、12員環が生成することはよく知られている。一方、 π -アリルニッケルハライドを触媒に用いるとブタジエンの重合がおこる。ところがビス- π -アリルニッケルと π -アリルニッケルハライドとを組合わせた触媒を用いてブタジエンを反応させると、8 および 12 員環のほかに、さらに大きな環状化合物 A、B の混合物も生成することがわかった⁴⁵⁾。A が主生成物であるが、B も副生する。 $n=1$ から 6 までの大環化合物の生成が確認されている。

生成物の組成比の一例は次のようである。

C_8 4.8; C_{12} 23.2; C_{16} 4.5; C_{20} 12.2; C_{24} 11.2; C_{28} 5.4; C_{32} 2.7; C_{32} 以上 36.1。この反応は重合と低重合反応の間をうめる反応として注目される。このような大環状化合物が容易に生成することは、遷移金属ならではの感深くする。

アレンがニッケルやロジウム錯体で環化し、三量体、四量体、五量体を生成することは以前から知られている。最近の研究では、配位子の種類とニッケルとの量比をかえることによって、生成物が調節できることがわかった⁴⁶⁾。 $Ni(COD)$ を用いた反応で、ホスフィン、たとえば PPh_3 を配位させると四量体が主として生成し、 $P(OPh)_3$ を配位させると三量体が主として生成する。これらの環化反応の中間錯体として、下に記したビス- π -アリル型ニッケル錯体が生成していることが確認され、環化反応の機構が明かになった。

らの生成物を NaBH_4 で還元し、イオウと加熱すればアズレンになる。

上記の二反応は収率もよく、興味ある新しい合成反応である。しかし、ブロムケトンに置換基があることが必要で、 α, α' -ジブロムアセトンではうまく行かない。

ジクロロシクロブテンの脱塩素反応を鉄カルボニルで行ない、シクロブタジエンを鉄に配位させた錯体として単離し、さらに鉄をはずすと同時にシクロブタジエンの反応を行なうことにより、いろいろのほかの手段ではできない合成反応が Pettit らにより精力的に進められており、すでに Cubane や Dewar benzene が合成されている。さらに最近いくつかの珍しい化合物が合成されている。まず光照射によって、シクロブタジエン鉄カルボニル錯体から一酸化炭素を除くことにより配位的に不飽和にすると、これに不飽和の7員環のシクロヘプタトリエンや Oxepin が、低収率ではあるが、付加する。トロポンのケタールとの付加反応生成物から、次のようにして homopentaprismanone が合成された⁶²⁾。

次に degenerate Cope rearrangement をする可能性をもっている “hypostrophene” という珍しい化合物が次の方法で合成された⁶³⁾。

この化合物は nmr で 3.9(4H) と 6.8(6H) に一重線を示す。このものに重水素を入れたものの nmr の観測から次のような degenerate Cope rearrangement が起っていることがわかった。

金属カルボニルを使用する実験室的なケトンまたはアルデヒドの製造法が、最近いくつか報告されている。アルキル基源としてアルキル水銀を使用し、それと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の反応でケトンが生成する⁶⁴⁾。この反応を紫外線照射下で行なうと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ は触媒量でよい。

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ と有機水銀の反応でも、収率よくケトンが得られる⁶⁵⁾。

金属カルボニルにアルキルリチウムを還元的に付加させて生成するリチウムアシル金属カルボニラートのうち、ニッケル、鉄カルボニルから生成したものは、有機合成の手段として非常に有用である。特に、普通の有機反応では作りにくいアシルアニオン試剤であることに意味がある。すでに総説^{66), 67)}もあるので、ここでは詳しくとりあげない。

典型的な例としてニッケル錯体から、 α -ジケトン、アシロイン、1,4-ジケトンなどが合成できる⁶⁷⁾。

今一つ、有用な試薬としてアルコキシカルボニルアニオン

($^-\text{COOR}$)⁶⁸⁾ やカルバモイルアニオン ($^-\text{C}(\text{O})-\text{N}^-\text{C}$)⁶⁹⁾、やはり $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と BuOK やリチウムジメチルアミドの反応で合成できる。これらは、ハロゲン化アル

キルと反応し、カルボン酸ブチルエステルやアミドになる。

これらの反応と類似の反応として、鉄カルボニルをナトリウムアマルガムで還元して生成した $Na_2Fe(CO)_4$ を使用し、ケトンやアルデヒドを合成する方法が最近

報告されている。まず、酸ハロゲン化物は収率よく還元されてアルデヒドになる⁷⁰⁾。

この試薬にアルキルプロマイドを反応させ、さらにホスフィン、有機酸を反応させてもアルデヒドが生成する⁷¹⁾。この反応では、アシル錯体が生成していると考えられるが、それにさらに活性なアルキルハライドが反応すると、収率よくケトンが生成する。次のようなメカニズムで説明できる^{72,73)}。

最近、クラスター錯体の合成が盛んであり、その触媒作用や合成化学への応用に期待が持てる。コバルトカルボニルから合成されるクラスター錯体の典型的なものにトリス(トリカルボニルコバルト)錯体がある。この錯体では炭素に三個のコバルトが直接結合しており、 $Co_2(CO)_8$ とアセチレンやトリハロゲン化アルキルなどの反応で合成できるが、その反応性を利用して、いろいろの合成反応ができる。

まず、アルコール中で加熱すると、同一炭素にジカルボニル化がおこり、マロン酸エステル誘導体になる⁷⁴⁾。

上記の錯体で $Y=H$ のとき、ジフェニル水銀を反応させると、 $Y=Ph$ になる⁷⁵⁾。このものは非常に安定で、た

えばそのベンゼン核に Friedel-Crafts のアセチル化反応も可能である。それに Ce^{+4} を反応させると、コバルトがはずれカルボン酸がとれる⁷⁶⁾。

トリクロル酢酸エステルから得られた錯体は、立体的に丁度 2,4,6-トリアルキル安息香酸エステルと同じ関係にあって、濃硫酸でのみ、加水分解される。エステルまたはカルボン酸に HPF_6 を加えると $[(OC)_3Co_3CCO][PF_6]$ で示されるアシル化合物が沈殿する。このものは強力なアシル化剤で、アミン、アンモニア、アルコールなどと容易に反応する⁷⁷⁾。

遷移金属の特性の一つは、その原子価が容易に変化することである。この性質によって、一電子酸化、一電子還元が可能になり、有機化合物の酸化、還元を利用される。また見方を変え、一電子酸化、一電子還元反応によってラジカルを生成することが可能となる。たとえば四塩化炭素のようなポリハロゲン化物は、触媒量の金属カルボニルと反応して、炭素-塩素結合が開裂してフリーラジカルを発生する。注目すべきことは、このようにして生成したラジカルは完全に遊離しているのではなく、遷移金属に配位しているか、またはかなり強い相互作用をしていることが考えられる。しかも、この配位、または相互作用の程度が、金属種によって異なる。したがってこのように遷移金属との反応で生成したラジカルは、通常の過酸化物などで発生したラジカルと、かなりその化学的性質が違ってくる可能性があり、金属独特の合成反応を行なうことができる。

オレフィンとトリクロル酢酸エステルの反応で $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ を触媒に用いると、 γ -ラクトンが高収率で生成する。一方 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いると単純付加がおこる⁷⁸⁾。

四塩化炭素とアニリンを $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ や $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を触媒にして反応させると、 $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルがアニリンのパラ位に選択的に収率よく導入され、パラアミノ-N,N'-ジフェニルベンズアミジンになる⁷⁹⁾。このアミジンは加水分解すれば容易にパラアミノ安息香酸になるので、この反応は芳香族アミンからアミノカルボン酸の新しい合成法になる。

パラ位がふさがっている時は、オルト位に反応がおこる。

アニリン誘導体と四塩化炭素を一酸化炭素圧下で、金属カルボニルを触媒として反応させると環化がおこり、キナゾリノン誘導体が収率よく生成する⁷⁹⁾。

ベンジルアミンと四塩化炭素が反応すると、イミダゾールが生成する⁸⁰⁾。反応時間が短かったり、条件が穏かであると、イミダゾリンが得られるし、オルトクロルベンジルアミンからは、イミダゾリジンが得られるので、この環化反応ではまずイミダゾリジンが生成し、それから段階的な脱水素反応でイミダゾリンを経て、イミダゾールになるものと考えられる。

これらの新しい反応は、金属の配位などによって強く影響された $\cdot\text{Cl}$ や $\cdot\text{CCl}_3$ が、同じく配位性の強いアミンやオレフィンに選択的に付加したり、水素を引き抜いたりして起こる反応で、過酸化物のような通常のラジカル源を用いる反応と異なった遷移金属独特の合成反応である。

ヘテロ環を合成する別の例として、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を触媒にしてシッフ塩基とアルキルビニルエーテルから、キノリン誘導体を合成する方法がある⁸¹⁾。反応条件が穏かであるとテトラヒドロキノリンが得られる。

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ を使用すると、テトラヒドロキノリンのみが得られる。このような環化反応は BF_3 でも進行する。強い酸性をもつ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ が有効な触媒であることに関係があるが、金属カルボニルは単に酸として働くだけでなく、不飽和結合への配位による活性化、水素の授受にも働いていると考えられている。

VII. ニトリルの反応

アクリロニトリルをルテニウム触媒で水添二量化し、アジボニトリルを合成する反応は、詳しく検討されたが、

選択性の点で工業のプロセスとしては満足すべきものではないようである。

ニトリルの新合成法として単純オレフィンに HCN を付加させるのに、 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ などがよい触媒であることがわかった。この触媒で、ブタジエンの両端に 2 分子の HCN を付加させ、アジポニトリルを合成する方法が Du Pont 社によって開発された⁸²⁾。数多い特許が公告されており、多くの遷移金属錯体が触媒としてあげられていて、果してどれが本命の触媒であるか、不明である。たとえば $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ と ZnCl_2 とを組合わせた触媒系でブタジエンと、HCN を反応させると、まず 1,4-および 1,2-付加がおこり、さらに HCN の反応でアジポニトリルが生成する。

1,4-付加で生成した 3-ペンテノニトリルはニッケル触媒で 4-ペンテノニトリルに異性化する。もちろん、2-メチルグルタロニトリルや、エチルスクシノニトリルも副生するので、工業的に有利なものであるかは、簡単に判断できないが、安価な HCN が容易にオレフィンに付加するとすれば、アミンなどの一般的製法として有用である。

ニトリルの反応として興味あるのは、炭素-炭素結合の切断を伴う酸化的付加反応である。 $\text{Pt}[\text{P}(\text{Et})_3]_4$ から合成した $\text{Pt}[\text{P}(\text{Et})_3]_3$ にベンゾニトリルが酸化的付加した錯体が単離されている⁸³⁾。

$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ はベンゾニトリルとは反応しない。しかし、トリシアノエタンは $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ に酸化的付加をする⁸⁴⁾。

一方、鉄アセチルアセトナートと金属ナトリウムから導いた錯体に、ニトリルを室温で反応させると、収率よく還元的な脱ニトリル反応がおこる。この反応でもやはり鉄錯体にニトリルの酸化的付加反応が起こり、アセチルアセトンのメチル基から水素が供給されて還元がおこると考えられている。この反応は、芳香族ニトリルよりも脂肪族ニトリルの方が収率よく進行する⁸⁵⁾。

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ にアンモニアを反応させた錯体にアルデヒドを反応させると、イミン錯体ができる。この錯体を臭素で酸化すると収率よくニトリルになる⁸⁶⁾。

VIII. おわりに

最近二、三年のトピックスを興味の向くままにざっと集めてみても、以上のように数多く報告されており、進歩の著しい分野であることがわかる。ここで、この分野をもう少し広く眺めてみたい。

遷移金属錯体を用いる合成反応の発展をふりかえってみると、工業的な均一系触媒反応プロセスとして、遷移金属錯体の利用は始まった。オキソ反応、レップ反応のように金属カルボニルを用いる反応が 1930~1940 年代に出現した。その頃は錯体化学の知識も乏しく、機構などはほとんど不明のままであった。この頃は遷移金属を用いる有機合成反応の化学の第一期といえる。ついで、第二期は 1950 年代の、Ziegler 触媒によるオレフィンの付加反応の発明で、この分野はエチレンの重合から始まり、プロピレンの立体特異的重合になり、ブタジエンの重合および環化反応に発展し、さらに比較的新しい Metathesis 反応にまで拡大発展した。また、 π -アリルニッケルの化学の発展も見逃すことのできない成果である。

それと、今一つの画期的発見として、1950 年代末の Wacker 法の開発があげられる。パラジウムを用いる Wacker 法の出現によって、1960 年代のパラジウムの有機化学の爆発的な研究の糸口が開かれた。これらの触媒反応のプロセスは、丁度オレフィンの大量安価な供給を可能にした石油化学の発展の波にのり、共に進歩したのである。

上記のような触媒のプロセスがこの分野の研究の主流をなしていたが、それと同時に、実験室的な触媒反応および量論反応用の試薬として有機遷移金属錯体が使用されるようになってきているのが現状である。

遷移金属を用いる有機合成の研究分野で、今後どのような発展が期待できるであろうか。Ziegler 触媒のような工業的にも学問的にも画期的なものは、そう簡単には見つかるものでもなからう。さしあたって確実なことは、工業的な触媒反応の発展に比べて遅れている、実験室的な応用面で進歩が見られるであろう。遷移金属錯体は高価であったり、毒性が強かったり、不安定であるため、一般的な試薬としては使用されにくかったが、だんだんこれらの難点も克服されつつあり、実験室でもっと手軽に使用されるようにならう。

最近 heavy chemical に代って、fine chemical が注目を浴び、研究が盛んになりつつある。この分野で遷移金属の特異な性質を活用して、ユニークな反応や化合物がみつかる可能性が大きい。すでにみつかった数多くの遷移金属を用いる合成反応を、応用面からしっかり再検討する必要があるように思う。 π -アリル錯体を用いるテルペン類の合成はその例である。

反応機構の面でも、少しづつ体系化がなされつつある。酸化付加反応、挿入反応などの素反応で、遷移金属の反応が理解され易くなってきている。しかしながら、配位子の役割などまだわかっていないことが多い。

Metathesis 反応の発見をき

っかけにして、Woodward

Hoffmann 則を金属とオレフ

インの反応にあてはめようと

する試みもなされるようにな

った。しかし、Metathesis の

反応にしても、中間体として

炭素とタングステンの σ 結合をもつものが提出されたりして⁸⁷⁾、なかなか複雑でそう簡単には片付かない。

さらに、何時どのようにして発見されるかは予想がつかないが、大きく期待される反応がいくつかある。それらの中で、 N_2 , CO_2 , O_2 の活性化が特に望まれる。窒素が遷移金属に配位することは、わかっているが、それを還元し、アンモニアなどにする研究も、少しずつ進みつつある。工業的には現在アンモニアが非常に廉価に製造されているので、あるいは窒素が均一系触媒で還元されるだけではあまり実用的な意味はない、という意見もあるが、やはり興味ある課題にはちがいない。

酸素の問題は、おだやかな条件下で酸化反応ができることである。現在の酸化反応プロセスは、高価な試薬を使用したり、きびしい条件で空気酸化を行ない、燃焼の一手手前でとめているような感じの反応が多いが、錯体触媒によって穏かに酸素酸化ができるようになれば、非常に大きな成果になる。穏かな酸化という点では、Wacker 法はすぐれた方法といえる。酸化反応については単に低原子価の酸素錯体だけでなく、高原子価のモリブデンやタングステン化合物などを用いる反応が興味深い。これらはオレフィンの酸化の触媒になるし、また逆に次のようにグリコール化合物やエポキシドからオレフィンを作る脱酸素反応にも使える⁸⁸⁾。

酸素錯体を用いる興味ある特異な酸化反応として、ニ

ッケル酸素錯体によるベンゾイルハライドから過酸化ベンゾイルを合成する反応がある⁹⁴⁾。

最近、炭酸ガスの配位した錯体が合成されるようになった⁸⁹⁾。炭酸ガスの反応は今後、リサイクルの可能な炭素源として炭酸ガスを使用するという意味において非常に重要な課題である。すでに炭酸ガスがヒドリド錯体に挿入反応をして、ギ酸を生成する反応などが知られている^{90,91)}。さらに最近、次のように炭酸ガスがチタン-炭素

結合に挿入反応をし、芳香族カルボン酸が合成された。

一酸化炭素と同様に、炭酸ガスがオレフィンと容易に反応するようになれば、その用途は大きい。

微生物における炭酸ガス固定のモデルとして、Methylcobaloxime にチオールを反応させてメチルアニオンをつくり、これに炭酸ガスを反応させて、低収率ではあるが酢酸を得たという報告がある⁹²⁾。

以上のような N_2 , O_2 , CO_2 の反応は、生物系で窒素固定、炭酸ガス固定が容易に行なわれているところから、遷移金属錯体の反応を進展させて、酵素反応に近づけようという試みがなされている。しかしながら、そのへだたりはあまりにも大きい。たとえば、遷移金属の反応に広く使用している配位子は一酸化炭素やホスフィンなどであって、生体に有毒なものであるし、酸素の存在は一般的に好ましいものではない。生体系の配位子はこんなものではなくて、ポーフリンのようなものが配位している。しかもビタミン B_{12} などでは、このような平面四座配位子が、がっちり配位していれば、上下に配位座が空いているだけであるので、シス挿入反応などは考えにくくなる。このような距離を、どのようにしてうめるかが問題である。したがって現在のところは、われわれの持っている手段でやれるところまでやるより仕方がない。

遷移金属の反応の研究分野で、今後どのような発展が起こるか、予測できないが、遷移金属の化学の発展に大きく寄与した今までの大発見の多くが、偶然にみつかった現象の結果であることが多い。今後もそうなるとは限らないけれども、まだまだわからないことの多いこの分

野では、きっと予期せぬ反応がみつかる可能性が大きいといえる。偶然は準備のできていない人は助けないというパスツールの言葉はやはり真理というべきであろう。

(昭和47年8月4日受理)

文 献

- 1) 辻, 化学の領域増刊 **89** 169 (1970)
- 2) F.E. Paulik, 特公 昭47,3334,3336; *Chem. Eng. News*, Aug. 3, p. 19, 1971
- 3) H. Wakamatsu, J. Uda, N. Yamakami, *Chem. Commun.* **1971** 1540
- 4) Y. Iwashita, M. Sakuraba, *J. Org. Chem.* **36** 3927 (1971)
- 5) S. Hosaka, J. Tsuji, *Tetrahedron* **27** 3821 (1971)
- 6) W.E. Billups, W.E. Walker, T.C. Shields, *Chem. Commun.* **1971** 1067
- 7) J. Tsuji, 23rd Intern. Congress IUPAC, July 1971, Boston.
- 8) J. Tsuji, Y. Mori, M. Hara, *Tetrahedron* **28** 3721 (1972)
- 9) D. Medema, R. van Helden, C.F. Kohll, *Inorg. Chim. Acta* **3** 225 (1969)
- 10) P. Heimbach, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **7** 882 (1968)
- 11) R. Baker, D.E. Halliday, T.N. Smith, *Chem. Commun.* **1971** 1583
- 12) T.C. Shields, W.E. Walker, *Chem. Commun.* **1971** 193
- 13) R. Baker, D.E. Halliday, T.N. Smith, *J. Organometal. Chem.* **36** C61 (1972)
- 14) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1967** 2451
- 15) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 454 (1968)
- 16) 三菱化成, オランダ特許 68,16008 etc.
- 17) E.J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6793 (1967)
- 18) Brit. Petrol. Co., オランダ特許 69,15738
- 19) K.E. Atkins, W.E. Walker, R.M. Manyik, *Chem. Commun.* **1971** 330
- 20) 高橋, 芝野, 萩原, 工化 **72** 1798 (1969)
- 21) 荒川, 三宅, 工化 **74** 1143 (1971)
- 22) 光安, 辻, ドイツ特許 2040,708 (1972)
- 23) W.E. Walker, R.M. Manyik, F.K.E. Atkins, M.L. Farmer, *Tetrahedron Letters* **1970** 3817
- 24) S. Takahashi, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 254 (1968)
- 25) T. Mitsuyasu, M. Hara, J. Tsuji, *Chem. Commun.* **1971** 345
- 26) G. Hata, K. Takahashi, A. Miyake, *Chem. Ind.* **1969** 1836; *J. Org. Chem.* **36** 2116 (1971)
- 27) S. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima, N. Hagihara, *Organometal. Chem. Syn.* **1** 193 (1971)
- 28) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Chem. Commun.* **1969** 161
- 29) M. Hara, K. Ohno, J. Tsuji, *Chem. Commun.* **1971** 161
- 30) K. Ohno, T. Mitsuyasu, J. Tsuji, *Tetrahedron Letters* **1971** 67
- 31) R.M. Manyik, W.E. Walker, K.E. Atkins, E.S. Hammack, *Tetrahedron Letters* **1970** 3813
- 32) P. Haynes, *Tetrahedron Letters* **1970** 3687
- 33) K. Ohno, J. Tsuji, *Chem. Commun.* **1971** 247
- 34) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 581 (1971)
- 35) E.J. Corey, H.A. Kirst, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 667 (1972)
- 36) G.P. Chiusoli, 23rd Intern. Congress IUPAC, July 1971, Boston
- 37) Y. Uchida, K. Furuhashi, S. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 1966 (1971)
- 38) K. Suga, S. Watanabe, K. Hijikata, *Aust. J. Chem.* **24** 197 (1971)
- 39) 山崎, 有機金属化合物討論会 p. 37 (1971)
- 40) K. Sato, E. Inoue, S. Ohta, Y. Fujita, *J. Org. Chem.* **37** 462 (1972)
- 41) F. Guerrieri, G.P. Chiusoli, *Chim. Ind. (Milan)* **51** 1252 (1969)
- 42) E.J. Corey, M.F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 2755 (1967)
- 43) 佐藤, 井上, 山田, 日化26年会, III 1469 (1972)
- 44) 佐藤, 化学工業 516 (1972)
- 45) A. Miyake, H. Kondo, M. Nishino, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **10** 802 (1971)
- 46) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yamagata, K. Tani, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 1037 (1972)
- 47) J.D. Morrison, R.E. Burnett, A.A. Aguiar, C.J. Morrow, C. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1301 (1971)
- 48) T.P. Dang, H.B. Kagan, *Chem. Commun.* **1971** 481
- 49) L. Horner, H. Siegel, M. Buthe, *Angew. Chem.* **80** 1034 (1968)
- 50) W.S. Knowles, M.J. Savacky, *Chem. Commun.* **1968** 1445
- 51) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *Chem. Commun.* **1972** 10
- 52) Y. Ohgo, S. Takeuchi, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 583 (1972); *ibid.* **43**, 505 (1971)
- 53) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 5301 (1971)
- 54) K. Yamamoto, Y. Uramoto, M. Kumada, *J. Organometal. Chem.* **31** C9 (1971)
- 55) M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, K. Yamamoto, Y. Takegami, *Chem. Letters* **1972** 483
- 56) I. Ogata, Y. Ikeda, *Chem. Letters* **1972** 487
- 57) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano, K. Tani,

- J. Am. Chem. Soc.* **93** 4301 (1971)
- 58) A.C. Cope, B.A. Panson, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 636 (1968)
- 59) A.C. Cope, E.A. Caress, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1711 (1966)
- 60) R. Noyori, S. Makino, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1272 (1971)
- 61) R. Noyori, K. Yokoyama, S. Makino, Y. Hayakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 1772 (1972)
- 62) J.S. Ward, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 262 (1971)
- 63) J.C. McKennis, L. Brenner, J.S. Ward, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 4957 (1971)
- 64) D. Seyferth, R. Spohn *J. Am. Chem. Soc.* **90** 540 (1968), **91** 3037 (1969)
- 65) Y. Hirota, M. Ryang, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Letters* **1971** 1531
- 66) M. Ryang, *Organometal. Chem. Rev. A*, **5** 67 (1970)
- 67) 梁, 化学の領域増刊 **89** 104 (1970)
- 68) E.J. Corey, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1233 (1969)
- 69) S. Fukuoka, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **36** 2721 (1971)
- 70) Y. Watanabe, T. Okajima, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 2569 (1971)
- 71) M.P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 6080 (1970)
- 72) J.P. Collman, S.R. Winter, D.R. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 1789 (1972)
- 73) W.O. Siegel, J.P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 2516 (1972)
- 74) K. Tominaga, N. Yamagami, H. Wakamatsu, *Tetrahedron Letters* **1970** 2217
- 75) D. Seyferth, J.E. Hallgren, R.J. Spohn, *J. Organometal. Chem.* **23** C55 (1970)
- 76) D. Seyferth, A.T. Wehman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 5520 (1970)
- 77) J.E. Hallgren, C.S. Eschbach, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 2547 (1972)
- 78) Y. Mori, J. Tsuji, *Tetrahedron* **28** 29 (1972)
- 79) Y. Mori, J. Tsuji, *Tetrahedron* **27** 3811 (1971)
- 80) Y. Mori, J. Tsuji, *Tetrahedron* **27** 4039 (1971)
- 81) 城, 萩原, 日化 **91** 378, 383 (1970)
- 82) Du Pont, 特公昭 46, 21367; 45, 28965, 24132; 47, 13496 等
- 83) D.H. Gerlach, A.R. Kane, G.W. Parshall, J.P. Jesson, E.L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 3543 (1971)
- 84) J.L. Burmeister, L.M. Edwards, *J. Chem. Soc. A* **1971** 1663
- 85) E.E. van Tamelen, H. Rudler, C. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 7113 (1971)
- 86) I. Rhee, M. Ryang, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Letters* **1970** 3419
- 87) R.H. Grubbs, T.K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 2539 (1972)
- 88) K.B. Sharpless, T.C. Flood, *Chem. Commun.* **1972** 370
- 89) Y. Iwashita, A. Hayata, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 2525 (1969)
- 90) L.S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 3896 (1968)
- 91) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kuse, *Chem. Commun.* **1968** 981
- 92) I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, V.V. Gorbachevskaya, G.G. Aleksandrov, Yu. T. Struchhov, M.E. Volpin, *Chem. Commun.* **1971** 972
- 93) G.N. Schrauzer, J.W. Sibert, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 3509 (1970)
- 94) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Miki, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 3761 (1972)