

A98-28

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

パラジウム錯体による酸無水物および
エステル類の C-O 結合切断とその応用

申請者

長山 和弘

Kazuhiro NAGAYAMA

応用化学専攻 新金属科学研究

1998 年 11 月
(西暦)

炭素—ハロゲン結合が低原子価金属錯体により容易に切断され、金属—炭素結合を有する反応性に富む金属錯体が生成することを利用し、有機ハロゲン化物を反応原料とする有機合成上価値の高い触媒反応が開発されてきた。しかし、反応の副生物として化学量論量のハロゲン化水素を発生するため、これを中和する過程が必要なことや、その結果生成する塩の処理など、環境保護や経済性の面からも解決すべき問題が残っている。そこで、ハロゲンを含まず、低コストでかつ環境への負荷の少ない代替プロセスとして、遷移金属錯体による炭素—水素結合や炭素—ヘテロ原子結合活性化を利用する反応が注目を集めつつある。しかし、炭素—酸素結合活性化を利用する触媒プロセスは、 π -アリル金属錯体を形成するような含酸素アリル化合物などの一部の例を除き応用例は限られている。

本研究では、均一系触媒反応においてもっとも利用されている金属錯体であるパラジウムの0価錯体による、酸無水物(第二章)および活性化されたエステル類(第三章)の炭素—酸素結合切断に関する錯体化学的な検討を行った。さらに、上述の研究から得られた知見を触媒的プロセスへ応用することにより、酸無水物存在下、パラジウム錯体触媒を用いて、カルボン酸を直接水素化するアルデヒド合成反応を開発することに成功した(第四章)。

本論文は5章より構成されている。以下、その概略について述べる。

第一章・序論では、これまでに見出されたC-O結合切断を利用する均一系触媒反応と、関連する錯体化学的基礎研究について概観し、本研究の意義およびその学問上の位置付けについて明らかにしている。

第二章では、0価パラジウム錯体による酸無水物のC-O結合切断反応に関する研究をまとめている。反応性の高い0価パラジウム錯体であるPd(PMeR₂)₂(styrene) (R = Me, Ph)は、配位スチレンの解離を伴って、室温で1当量の鎖状酸無水物と反応し、酸無水物のC-O結合を切断して、対応する酸化的付加体であるトランス-アシル(カルボキシラト)パラジウム錯体 *trans*-Pd(PMeR₂)₂(COR')(OCOR')が生成した。本反応は、酢酸、トリメチル酢酸、トリフルオロ酢酸および安息香酸などの酸無水物に関して同様に進行することが確認された。また、環状酸無水物である無水グルタル酸および無水こはく酸について同様の反応を試みたところ、トランス型のアシル(カルボキシラト)パラジウム錯体{*trans*-Pd(PMeR₂)₂(CO-R'-COO)}_nが生成することを見出した。このことは、ニッケルや白金錯体の場合、環状酸無水物との反応によりシス型メタラサイクル錯体が生成するという従来の報告に比べ、興味深い結果である。さらに、同じ5員環の環状無水物である無水フタル酸の場合には、酸化的付加反応に引き続き脱カルボニル反応が進行し、対応するパラダサイクル錯体 PdC₆H₄-*o*-COO(PMe₃)₂が生成した。このとき副生する一酸化炭素は、赤外分光分析により、未反応の0価パラジウム錯体に配位することが明らかになった。このパラダサイクル錯体は1気圧のCOと反応し、先の逆反応であるCO挿入反応と引き続く還元的脱離反

応の結果生ずる無水フタル酸が77%の収率で生成することを見出した。

さらに、これらの錯体の化学的反応性について検討した結果、アシル(カルボキシラト)パラジウム錯体は室温で1気圧の水素と反応し、対応するアルデヒドとカルボン酸を生成することがわかった。以上の量論反応の研究結果を触媒反応へ応用することにより、パラジウム錯体を用いる酸無水物の触媒的水素化反応を開発した。本反応により、カルボン酸無水物は、等量のアルデヒドとカルボン酸に変換される。これまでに開発された、固体金属触媒による酸無水物の接触水素化反応においては、生成するアルデヒドがさらに水素化され、アルコールあるいはエステルまで還元される。本反応はこの問題を解決し、水素化反応を制御することにより中間的還元生成物であるアルデヒドのみを選択的に合成する手法を提供するものである。また、類似反応である酸塩化物の接触水素化によるアルデヒド合成反応(ロゼンムント還元反応)に比べて、取り扱いの不便な酸塩化物を調製する必要のないこと、および、酸塩化物を使用しないために塩酸を発生せず、これを除去する必要のないことが利点として挙げられる。本反応は、用いる酸無水物の立体的要因に大きく影響される。すなわち、無水*n*-オクタン酸や無水安息香酸では定量的に反応が進行するが、かさ高い無水トリメチル酢酸では、アルデヒド収率は11%と低かった。さらに、無水トリメチル酢酸と無水安息香酸を共存させて本水素化反応を行うと、無水安息香酸の水素化により生成するベンズアルデヒドが、副生する安息香酸に比べ過剰に生成することがわかった。これは、反応系中で、水素化により副生する安息香酸と、未反応の無水トリメチル酢酸との間で交換反応が起こり、生成する無水安息香酸が再び水素化されるためと考えられる。

また、アシル(カルボキシラト)ニッケル錯体は、アシル基の脱カルボニル化反応と引き続く β -水素脱離反応によりCO、オレフィンおよびカルボン酸に分解することが報告されている。この逆反応を触媒反応へ応用することにより、パラジウム錯体を用いて、エチレンおよびCO加圧条件下、カルボン酸を触媒的にプロピオン酸との混合酸無水物へと変換する反応を見出した。

第三章では、0価パラジウム錯体によるトリフルオロ酢酸エステル類のC-O結合切断反応に関する研究について述べている。低原子価遷移金属錯体によるエステルのC-O結合切断に関する錯体化学的研究はこれまで報告例が数少なく、またC-O切断の形式が複数可能なことから、その位置選択性について明らかにすることは錯体化学上重要である。具体的には、Pd(PMe₃)₂(styrene)錯体に対し室温で1当量のトリフルオロ酢酸アリールエステルCF₃COOC₆H₄-*p*-Y (Y = H, Me, CN)を反応させると、カルボニル炭素—酸素間の結合切断反応が起こり、対応するトランス-アシル(アリールオキシ)パラジウム錯体 *trans*-Pd(CO(CF₃))(OC₆H₄-*p*-Y)(PMe₃)₂が生成した。このとき、Yがニトロ基の場合には、C-O切断の後不均化したと考えられるジ(アリールオキシ)型錯体 *cis*-Pd(PMe₃)₂(OC₆H₄-*p*-NO₂)₂

が得られた。一方、トリフルオロ酢酸ベンジルエステルについて同様の反応を検討した結果、今度はベンジル炭素—酸素間の結合切断が起こり、ベンジル（トリフルオロアセタト）パラジウム錯体 $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Y})(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{NO}_2$) が生成した。この錯体は溶液中でシス—トランスの平衡混合物として存在し、溶媒の極性が増すとともにシス体の存在比が増加した。さらに、この錯体は CO と反応してトランス—（フェニルアセチル）パラジウム錯体 *trans*- $\text{Pd}(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_2$ を生成した。この結果に基づいて、ベンジルアルコールを求核剤として用いるトリフルオロ酢酸ベンジルを触媒的にカルボニル化することによりフェニル酢酸ベンジルエステルを合成する反応を開発した。

第四章では、第二章の結果をさらに発展させることにより、酸無水物共存下、パラジウム錯体触媒を用いるカルボン酸の直接水素化によるアルデヒド合成反応を開発した結果について述べている。本反応によれば、たとえば、*n*-オクタン酸 (2 mmol) を、無水トリメチル酢酸 (6 mmol)、およびテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム (0.02 mmol) 存在下、DMF (5 cm³) 溶媒中、温度 80 °C、3.0 MPa の水素圧力において、5 時間反応させることにより、*n*-オクチルアルデヒドを 93 % の収率で合成することができる。カルボン酸を出発原料としてアルデヒドを合成する手法としては、カルボン酸をエステルなどに誘導したのちヒドリド試薬を用いて部分還元する方法や、アルコールまで還元したのち部分酸化する方法が広く用いられている。しかし、これらの方法では、多段階を要することや、還元剤あるいは酸化剤を化学量論量必要とするため、必ずしも好ましいプロセスとは言えない。また、これまでにカルボン酸を穏和な条件下にワン・ポットで直接アルデヒドへと部分還元を達成した報告例はほとんどない。本反応は実験室で比較的簡便に行うことができ、かつ、脂肪族および芳香族カルボン酸に広く適用可能であることから、有機合成化学における実用的単位反応として価値が高いと考えられる。本反応は官能基選択性よく進行し、芳香環、エステル、ケトン、ニトリル基、2 置換炭素炭素間二重結合などは水素化されないことがわかった。さらに、本反応はアゼライン酸やテレフタル酸のような脂肪族あるいは芳香族多塩基酸についても効率よく進行した。しかし、本反応は、用いる溶媒に強く影響され、溶媒の極性が低下するにつれ、水素化成績が低下することがわかった。また、カルボニル基の α 位に置換基を二つ以上有する脂肪族カルボン酸、あるいはカルボキシ基のオルト位に置換基を有する芳香族カルボン酸では、立体障害のためにアルデヒドの収率は低かった。グルタル酸、こはく酸あるいはフタル酸など環状酸無水物を形成するようなカルボン酸では、本反応は進行しなかった。

第五章は本研究の総括と展望である。