

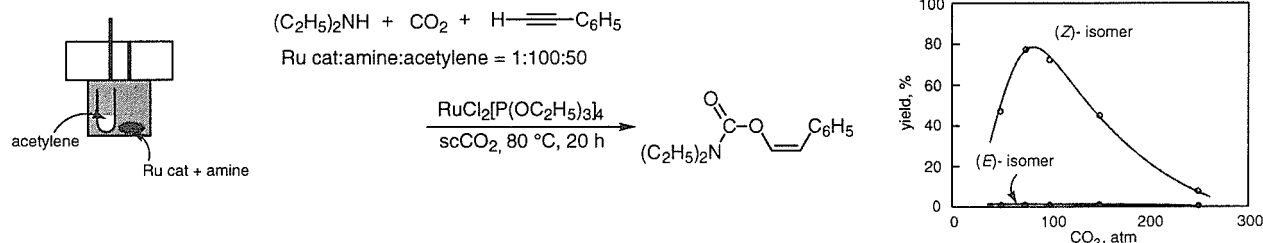
P709

超臨界二酸化炭素中におけるアミン類からのカルバミン酸誘導体の合成

東工大院理工・CREST ○鈴木智之・榎木啓人・碓屋隆雄

【目的】 超臨界流体はその特異な物性に基づき、高速かつ高選択的分子触媒反応を実現する反応場として期待されている。これまで、高分解能超臨界流体NMR装置を用いて超臨界二酸化炭素(scCO₂)中におけるCO₂とアミン類の反応を追跡し、*N,N*-ジアルキルカルバミン酸の生成を観測した。今回、NMR研究で得た知見をもとにscCO₂中におけるアミン類と二酸化炭素を基質とする合成反応を検討した。

【結果および考察】 ジエチルアミン(C₂H₅)₂NHはscCO₂ 150 atm、40 °C下において*N,N*-ジエチルカルバミン酸(C₂H₅)₂NCOOHに変換されることが¹Hおよび¹³C NMR測定から明らかになった。カルバミン酸類は常温常圧下では、CO₂とアミンに容易に分解することが知られているが、scCO₂中では安定に存在する。scCO₂中におけるカルバミン酸生成を利用し、ルテニウム触媒によるカルバミン酸の末端アルキン類への付加反応を検討した。下式に示すように、scCO₂に可溶性ルテニウム錯体、[RuCl₂{P(OC₂H₅)₃}₄]が触媒として有効であり、CO₂圧75 atm、80 °C下でフェニルアセチレンとジエチルアミンから、対応する*Z*体のカルバミン酸ビニルエステルが収率よく得られた(79%, 20 h)。アセトニトリル中の反応に比べて、アセチレンの二量化によるエンイン体の生成が抑制され、カルバミン酸エステルの選択性が向上した。scCO₂中において、高濃度にカルバミン酸が生成することにより、本触媒反応の高効率化が実現されたと考えられる。scCO₂と種々のアミン類の反応の結果もあわせて報告する。



P710

Pd(II)二核錯体を用いたアルキンオリゴメリ化：アルキンのPd-Pd結合への連続挿入

阪大院・工 ○村橋哲郎・奥野壮敏・大谷俊明・黒沢英夫

【目的】 パラジウムは、均一系、不均一系を問わず触媒化学において最も多く用いられる元素の一つである。進展している単核のパラジウムから成る有機金属錯体の化学に比べて、金属-金属結合を持つ複核パラジウム錯体の化学は未開拓なままである。本研究では、新たに合成した配位子置換活性なパラジウム-パラジウム結合含有錯体と内部活性アルキンとの反応性について検討した。

【結果・考察】 複数のオレフィンやアセチレンなどが配位しやすい置換活性Pd-Pd錯体(1, 2)とジメチルアセチレンジカルボキシレート(DMAD)との反応性を検討した。錯体1と1当量のDMADとの反応では、モノ付加体3が生成した。過剰量のDMADとはホスフィンイリド型錯体4を与えた。

一方、錯体2とDMAD(1当量)との反応では、錯体3と類似のモノ付加体を与えた。過剰量のDMADとの反応では、複数の生成物を与えた。このモノ付加体は、2当量の窒素系二座配位子を加えて誘導化し単離した。得られた錯体5と過剰量のDMADを室温で反応させるともう1当量のDMADが挿入した錯体6が生成した。さらに70°C加熱条件下で反応させると3分子挿入錯体7が得られた。錯体7は溶液中及び結晶中共にらせん型コンフォメーションをとっていることがわかった。

これらの結果は、適切な二座配位子系を有するパラジウム二核錯体が有効なアルキン重合触媒となる可能性を示している。このような複核触媒は、成長過程のオリゴマーあるいはポリマーにおいて両末端に重合活性中心を持たせる点で、従来型の単核型重合触媒とは異なる特徴を有している。

