

研究区分	教員特別研究推進（地域振興）
------	----------------

研 究 テーマ	一酸化炭素等価体を用いる開放系カルボニル化反応の反応機構解析				
研究組織	代 表 者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之
	研究協力者	所属・職名	国立研究開発法人 物質・材料研究機構・主席研究員	氏名	長田 裕也
		所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
	発 表 者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之

講演題目
一酸化炭素等価体を用いる開放系カルボニル化反応の反応機構解析
研究の目的、成果及び今後の展望 独自に開発した一酸化炭素（CO）の等価体を用いて、通常は閉鎖系の CO ガス雰囲気下で行うカルボニル化反応が開放系でも進行する理由を明らかにすべく、種々の検討を行った。 CO 等価体であるギ酸フェニルと塩基の DBU の反応において、DBU がホルミル化されることはわかっていたものの、ここで生じた化合物が室温で不安定であったため、構造決定ができなかった。そこで、低温にてギ酸フェニルと DBU を混合したところ、-78 °C ではホルミル化反応が進行しなかったが、少し昇温して -20 °C にすると反応が一部進行し、ホルミル化 DBU を含む混合物が得られた。-20 °C における NMR 解析により、このホルミル化 DBU は 8 位がホルミル化され、C6-C7 間の結合が二重結合となった化合物であることを見出した。この結果は、重メタノールを用いる重水素取り込み実験により、C6 位における水素のみ重水素導入が起きたことから実験的に裏付けられた（図）。 ●ホルミル化DBUの生成平衡 ギ酸フェニル + DBU $\xrightleftharpoons[\text{-20 °C, 2 h}]{\text{toluene-}d_8}$ ホルミル化DBU + PhOH ●DBUの平衡重水素取り込み実験 DBU $\xrightarrow[25\text{ °C, 15 h}]{\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD (1/1)}}$ DBU-d_1 (42% D) 他の炭素の重水素化率：0% 一方、開放系カルボニル化反応における各化学種の経時変化では、ギ酸フェニルの減少速度とフェノールの生成速度が一致しない現象が見られた。そこで、このカルボニル化反応において系内で生成した気体の CO のガスビュレットによる定量および反応終了時に存在する化合物の同定もあわせて各化学種の追跡を行ったところ、カルボニル化生成物が 70%程度になるまでは気体の CO が観測されないこと、用いたギ酸フェニルのカルボニル基が CO の他に加水分解によってギ酸へと変化していたことがわかり、最終的には用いたギ酸フェニルの反応生成物の 98%を追跡することに成功した。 これらの結果より本反応は、(1)反応開始直後にギ酸フェニルと DBU がホルミル化 DBU を生成する平衡反応が素早く進行し、反応溶液中のギ酸フェニルの濃度を大きく低下させる、(2)DBU によるギ酸フェニルの脱プロトン化に伴う CO 生成反応が有意に遅くなる、(3)CO 生成段階が後続のカルボニル化段階よりも遅い律速段階となることで、反応系中で生じた CO が気相に逃げる前にカルボニル化反応に利用される、という反応機構で進行することを見出した。以上の成果は、気体分子が関与する化学反応は閉鎖系で行わないといけないう従来常識を打ち破るものであり、気体分子を利用する有機合成反応において新たな指針を与えるものである。