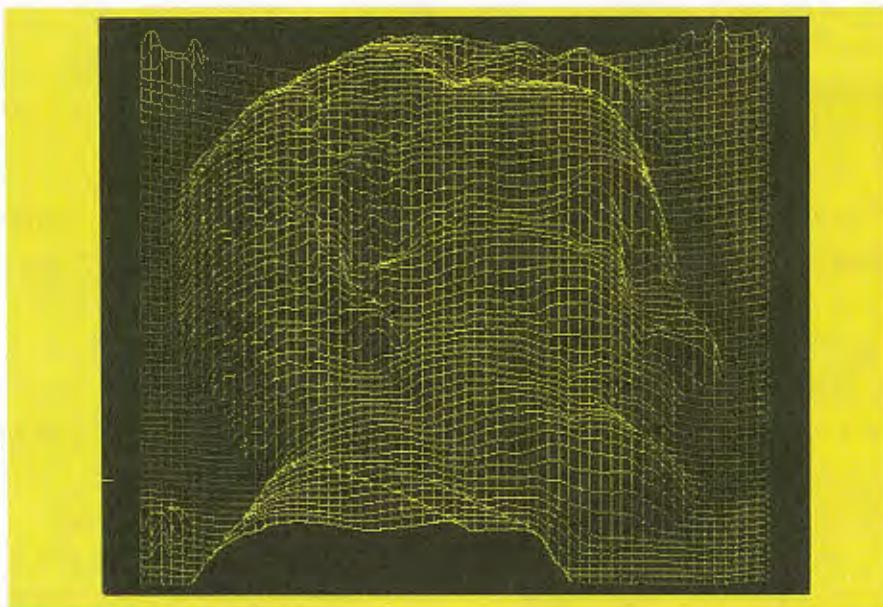


TECHNORIDGE



WINTEC



207
1994

(η^3 -アリル) Fe (CO) ₂ NO錯体の化学的特性と その合成化学的展開	2
有機性廃水の処理技術	6
一日工業技術センター開催さる	8

(η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体の化学的特性とその合成化学的展開

研究顧問 大辻吉男

はじめに

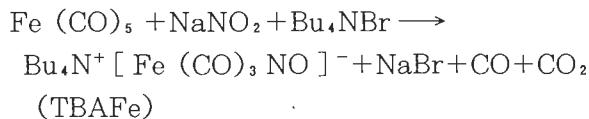
有機合成化学の目標の一つは、新しい機能または有用な機能を有する有機化合物を設計・考案し、その効率的合成法を開拓することである。しかし、その成否は新しい合成反応や合成手法の開発に負うところが大きい。ことに近年、有機合成に対する要請が高度化するにつれて、高効率かつ高選択的に進行する合成反応の開発が不可欠なものとなりこの分野における研究の大きな潮流になってきた。いわゆる“ほしいものだけを作る化学”的展開である。1950年以降の有機金属化学の急激な進歩は、この流れの形成と発展に大きな役割を果した。有機金属化合物の性質は金属の種類や配位子によって多様に変化する。これらの特性を追求し、新しい反応剤や触媒を開発することによって、これまで予想もできなかつた新合成反応や高選択的反応が創出されるようになってきた。この動向に刺激され、近年、筆者らも有機金属化学の研究に携わり、多くの新しい知見を得てきた。本稿では鉄の有機錯体、ことに(η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体の化学的特性とその有機合成への利用について述べる。

(η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体は鉄原子(0価)のまわりに1個のアリル基(アリル基の3個の炭素原子上にある3個の π 電子が鉄電子に配位し、II結合を形成している)、2個のCO基、1個のNO基が配位した中性の錯体である。ことにNO配位子は配位様式によりその電子構造が変化する。したがって、(η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体は化学的にも興味ある性質を示すことが期待されるが、筆者らが研究を開始するまでは、有効な合成法がなかったこともあって、この錯体の化学的特性に関する系統的な研究はなかった。そこで筆者らは、まずこの錯体の簡便合成法の開発を図った。

1. 新反応剤 $Bu_4N^+ [Fe(CO)_3NO]^-$ (TBAFe) の開発

Fe (CO)₅ の CH_2Cl_2 溶液に Bu_4NBr と $NaNO_2$

とを含む水溶液を加え、室温でかきませると、トリカルボニルニトロシル鉄酸テトラブチルアンモニウム (TBAFe) が高収率で生成する。TBAFe は、空気、湿気にも比較的安定で取り扱い易い。窒素零圧気下、低温(<5°C)では長期間(6ヶ月以上)保存することができる。以下に述べるように、TBAFe は種々の(η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体を合成する有効な反応剤になる。¹⁾



2. (η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体の反応特性

ベンゼン中、室温でハロゲン化アリルとTBAFeとを反応させると、(η^3 -アリル) Fe (CO)₂ NO錯体1がほぼ定量的収率で得られる。1はハロゲン化アリル、ハロゲン化アシル、ハロゲン化アルコキシカルボニルなどの炭素求電子反応剤と効率よく反応し、それぞれ1、5-ジエン、 β 、 γ -不飽和カルボニル化合物、 β 、 γ -不飽和エステルを高収率で与える。1はまたマロン酸ジエチルのナトリウム塩のような炭素求核反応剤とも効率よく反応する。この反応では、 γ 、 δ -不飽和カルボニル化合物が高収率で得られる(Fig 1)。

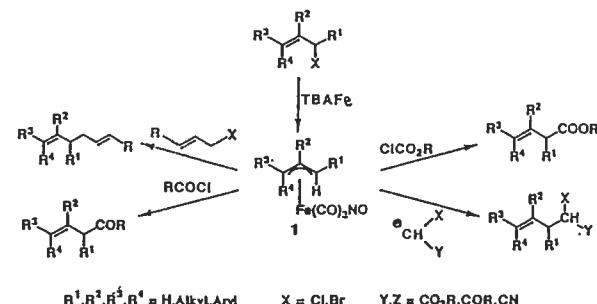


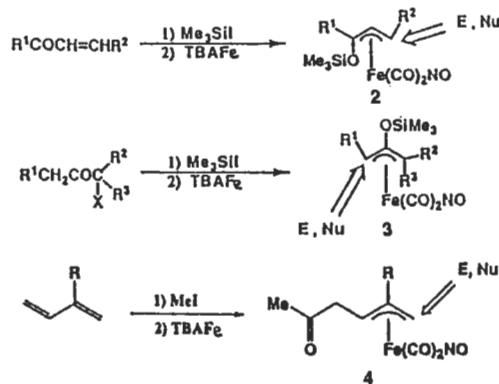
Fig. 1 Reactions to (η^3 -allyl) Fe (CO)₂ NO complexes

以上の例でみられるように、1は求電子反応剤、求核反応剤のいずれともアリル配位子の立体障害の少ない位置で反応する。しかもそのレギオ選択性は一般に高く、多くの場合、单一生成物を与える。

る。したがって、1は両極性反応性(ambifilic-reactivity)をもつといえるが、このような性質を示すアリル遷移金属錯体はこれまでほとんど例がない。なお、ハロゲン化アリルとTBAFeとから1を合成する反応では、熱力学的に安定な錯体が生成する。たとえば、1位または3位に置換基をもつハロゲン化アリルからはAyn形錯体、1位と3位に置換基をもつハロゲン化アリルからはSyn-Syn形錯体が優先して生成する。したがって、図1に示した反応では、生成物の炭素-炭素二重結合はE配置をもつことがほとんどである。

3. 新しい(η^3 -アリル)Fe(CO)₂NO錯体の合成とその反応特性²⁻⁴⁾

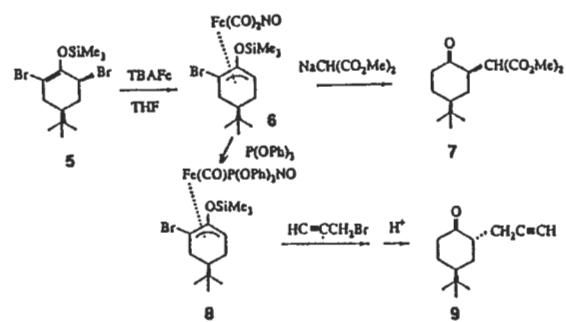
α 、 β -不飽和カニボニル化合物またはエステルをMe₃SiIと反応させたのちTBAFeで処理すると1-トリメチルシリキシアリル基を配位子としてもつ η^3 -アリル鉄錯体2が生成する。また、 α -ハロケトンをMe₃SiI、ついでTBAFeと反応させると、2-トリメチルシリキシアリル基を配位子としてもつ η^3 -アリル鉄錯体3が生成する。さらに、ハロゲン化アルキルの存在下、共役ジエンとTBAFeとを反応させると、1位にアシルメチル基をもつ η^3 -アリル鉄錯体4が生成する。これらの鉄錯体もまた、ハロゲン化アリル、ハロゲン化プロピニルのような炭素求電子反応剤、NaCH(CO₂Et)₂のような炭素求核反応剤のいずれともアリル配位子の立体障害の少ない位置で高選択的に反応する。したがって、これらの反応は多様な多官能性化合物の合成に広く利用することができる。なお、錯体2-4と炭素求電子反応剤との反応では、P(oph)₃のような亜リン酸エステルを加えると、生成物の収率が向上する。この場合、錯体は(η^3 -アリル)Fe(CO)P(oph)₃NOに変化し、これが反応に関与する。



4. 反応の立体化学と反応経路⁵⁾

2、6-ジブロモ-4-(t-ブチル)-1-トリメチルシリキシクロヘキセン(5)をTBAFeで処理し、 η^3 -アリル鉄錯体6としたのち、NaCH(CO₂Me)₂と反応させると、シクロヘキサン誘導体7が立体選択的に生成する。この場合、7の2、4位の置換基はたがいにシス配置をとる。したがって、5→7の変換反応では、反応に関与する炭素原子の立体配置は保持される。なお、この反応において、錯体生成過程5→6では反応中心炭素原子の立体配置は反転することが知られているので、炭素求核反応剤が錯体に付加する過程6→7においても、反応中心炭素原子の立体配置は反転することになる。

一方、5を6に変換後、P(oph)₃を加え、3-ブロモ-1-プロピニルと反応させると、8を経てシクロヘキサン誘導体9が生成する。前の場合と異なり、9の2、4位の置換基はたがいにトランスクonfigurationをとる。すなわち、5→9の変換反応では、反応に関与する炭素原子の立体配置は反転する。なお、この反応においては、プロピニル基が導入される8→9の過程において、反応中心炭素原子の立体配置は保持される。

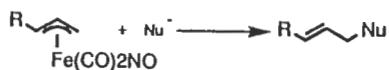


錯体1-4についてその反応性と反応過程を詳しく検討した結果、(η^3 -アリル)Fe(CO)₂NO錯体では、求核反応剤および求電子反応剤はそれぞれ異なった経路を経て反応することが明らかになった。

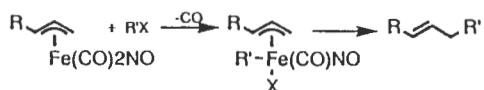
すなわち、求核反応剤と η^3 -アリル鉄錯体との反応では、反応剤は鉄原子の配位して面の反対側からアリル配位子を攻撃する。一方、求電子反応と η^3 -アリル鉄錯体との反応では、反応剤はまず錯体の鉄原子に酸化付加し、ついで鉄原子に配位している二つの配位子の還元脱離が起こる(Scheme 1)。このような立体経路の違いが反応の立体化学に反映しているが、この違いも合成反

応に有効に利用することができる。

求核反応剤の付加



求電子反応剤の酸化付加と配位子の還元離脱

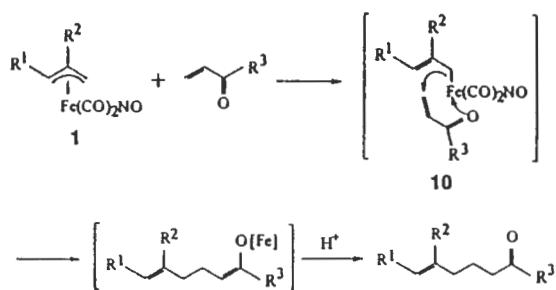


Scheme 1

5. (η^3 -アリル) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ 錯体の $\pi \rightarrow \sigma$ 変換を利用する合成反応⁶⁾

通常の条件下では、(η^3 -アリル) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ 錯体は π 錯体として存在するが、条件によっては σ 錯体に変換することができる。この $\pi \rightarrow \sigma$ 変換は、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物の接近によって促進される。錯体のこのような特性はまた合成反応に利用することができる。

たとえば、錯体1と α 、 β -不飽和ケトンとを含むトルエン溶液を80°Cに加熱すると(η^3 -アリル) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ 錯体10を経て、 δ 、 ε -不飽和カルボニル化合物が生成する(Scheme 2)。この反応において、10の η^1 -アリル基はソフトな炭素求核反応剤として働き、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物に高選択的に共役付加する。また、この反応系に $\text{P}(\text{oph})_3$ を加えると反応が著しく抑制されるが、これは1が(η^3 -アリル) $\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{oph})_3\text{NO}$ 錯体となり、 π 錯体として安定化されるためである。



Scheme 2

錯体2-4も1と同様、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物に対して共役付加反応を起こす。かくして、2を用いると1、6-ジケトン、3を用いると1、5-ジケトン、また4を用いると1、8-ジケトンがそれぞれ生成する。

おわりに

η^3 -アリル遷移金属錯体は合成化学的に有用な中間体であり、その特性を利用した合成反応の研究は多い。しかし、これまで開発された合成反応は錯体と求核反応剤との反応を利用したものが多く、求電子反応剤との反応を利用したものは少ない。性質の異なる両反応剤のいずれとも効率よく反応する錯体は知られていない。しかし、合成化学的には、必要に応じて、所要の反応剤と高選択的に反応してくれる反応性中間体¹⁾があれば極めて好都合である。

以上述べてきたように、(η^3 -アリル) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ 錯体は、1) アリル配位子上で炭素求核反応剤を受容する機能、2) 鉄電子上で炭素求電子反応剤が酸化付加する機能、3) $\pi \rightarrow \sigma$ 変換をする機能など、さまざまな化学的機能をもつ。しかも、アリル配位子に各種置換基をもった錯体を比較的容易に合成でき、それぞれの錯体の特性を活用することにより、多様な合成反応を展開することができる。本稿で述べた例では、1はアリルカチオンおよびアニオン等価体、2は β -アシルカルボカチオンおよびアニオン等価体、3は α -アシルカルボカチオンおよびアニオン等価体として多様な合成反応に利用することができる。また、4は共役ジエンの1、4-官能基化の有用な中間体になる。これらの反応を触媒反応として展開することが今後の課題である。⁷⁾

最後に、本稿で述べた研究成果は多くの共同研究者の努力の贈物であり、これらの方々にここで厚く感謝します。

文 献

- 1) T. Ueda, K. Kawakita, and Y. Otsuji, Nippon Kagaku Kaishi, **1985**, 271.
- 2) K. Itoh, S. Nakanishi, and Y. Otsuji, Chem. Lett. **1987**, 2103.
- 3) K. Itoh, S. Nakanishi, and Y. Otsuji, Chem. Lett. **1988**, 473.
- 4) K. Itoh, S. Nakanishi, and Y. Otsuji, Chem. Lett. **1989**, 615.
- 5) K. Itoh, S. Nakanishi, and Y. Otsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn., **94**, 2965 (1991).
- 6) K. Itoh, S. Nakanishi, and Y. Otsuji, J. Organomet. Chem., **473**, 215 (1994)
- 7) 大辻吉男、有合化、**49**, 2 (1991)

大辻先生の紹介



おお つじ よし お
大 辻 吉 男

現職 和歌山県工業技術センター 研究顧問

学歴

- S. 28 大阪府立大学工学部応用化学科卒業
S. 33 大阪府立大学大学院工学研究科博士課程応用化学専攻修了
S. 55* 工学博士（大阪府立大学）「複素環式化合物の反応性に関する研究」

職歴

- S. 33 米国 Cincinnati 大学博士研究員
S. 36 大阪府立放射線中央研究所技師、主査
S. 39 大阪府立大学工学部講師
S. 40 同 上 助教授
S. 49 大阪府立大学工学部教授
H. 6 大阪府立大学停年退職
H. 6 同 上 名誉教授
H. 2 有機合成化学協会賞

専門

有機化学、有機金属化学、有機光化学

大辻先生と私

研究開発部 谷口久次

大辻先生は、今年3月、大阪府立大学工学部教授を停年退官され、6月から当センターの研究顧問としてお越し頂いております。

私と先生の出会いは、今から25年前にさかのぼります。昭和44年4月、井本研究室で、先生（当時助教授）の指導のもとスルホニウム塩／スルホニウムリドに関する研究を約3年間行いました。

大辻先生は大変やさしい先生で、叱られた記憶は一つもありません。後に、私が博士課程に席を置いていたとき、4年生の新米がうろうろしていたら、どなりちらしていたものですから・・・私とはおお違いです。昭和53年3月、大学を去る前に、先生にご挨拶に伺いますと、「谷口君、これからはやさしいことを手掛けるように」と言っ

てくださいました。

何でもない言葉のように思えますが、私にはその一言が胸に突き刺さったのを覚えております。

「よし、これからはやさしいことをやろう」と決心したのでした。以来、私が当センターに就職してからは、研究テーマを決めるとき、その言葉が常に根底にありました。

私は、大辻先生に、第二の人生を楽しく、また有意義にお送り頂きたいと願っています。また、先生は大変知識が豊富なため、必ずや、和歌山県の企業の方々にお役に立たれる先生でもあります。

企業の方々も、大辻先生にどしどしご質問にこられ、先生の知識を活用して頂きたいと存じます。

有機性廃水の処理技術

研究開発部 中岡元信

1. はじめに

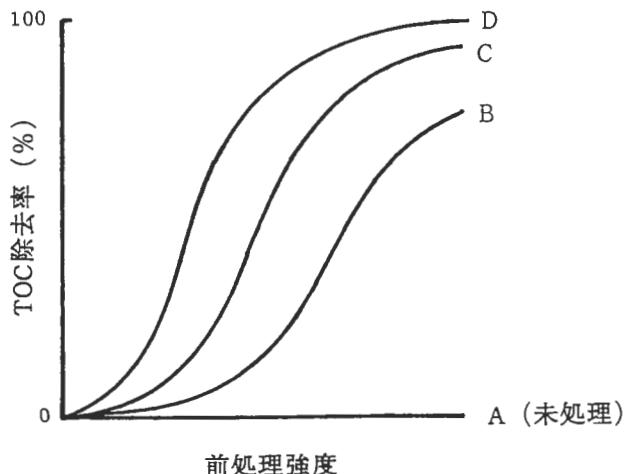
最近のエコブームにのって、官民間わず、環境問題の研究や環境保全業務を推進していくことに対しての理解度が高まっているように見受けられる。企業においても、環境保全対策に対しての投資は、新製品の製造や、生産活動の増進とは切り離すことの出来ない投資であり、また企業に対しての社会的信用という無形の製品を作り出すための投資でもあると認識されるようになってきている。とはいっても、環境対策には多額のコストを要する。特に和歌山市の染色工業、化学工業においては、着色条例により、廃水の高次処理を余儀なくされている。この小文では、低コストで効率的な廃水処理技術の確立をめざした研究の流れについて解説するとともに、和歌山市の化学会社の処理動向についても触れてみたい。

2. 有機性廃水の処理技術

有機性廃水を対象とした場合、それを処理するということは、廃水中の有機物を炭酸ガス、水、窒素ガスなどの無害な物質へと変換することであり、方法的には、廃水中に含まれている状態のままで無機化する（水相内消化）か、汚泥や他の薬剤に転化して、それを燃焼させて無機化するかの二つに大別できる。

水相内消化としては、オゾン、塩素系薬剤などの各種酸化剤による酸化、紫外線、電気分解による酸化、触媒湿式酸化などの処理方法が上げられる。これらの方法では、触媒湿式酸化を除いては、廃水中の有機物を完全に無機化するのは技術的に困難であるし、たとえ出来たとしても膨大なエネルギーとコストを必要とする。しかし、一部の染色廃水の脱色のように、無機化まで進まなくても処理目的を達成できるような廃水に対しては有効な方法であるといえる。一方、燃焼させ無機化する方法としては、活性炭などによる吸着処理、各種凝集剤による凝集沈殿（浮上分離）処理などが上げられる。これらの方法では、当然のことながら、凝集スラッジ、廃活性炭などの産業廃棄物が発生する。これらを燃焼させて無機化する工程は、多くの企業では業者委託で行っており、コストを要する上の極めて不安定要素の高い処理方法である。

生物処理は、水相のままで、有機物を無機化すると同時に汚泥に変換する。その意味では、上述の両方の特性をもった処理方法であるが、汚泥への変換量を押さえた処理プロセスを開発されていて、安価で省エネ型で二次公害の恐れが無く、有機性廃水の処理方法としては最も優れた方法といえる。



3. 難分解性物質の処理

一般的な有機性廃水であれば生物処理一工程で処理が可能であるが、染色工業や化学工業のように、生物的に難分解性物質が種々雑多に含まれている廃水では、生物処理の他に、吸着、凝集、酸化といった、他のプロセスを組み合わせた方法を採らねばならない。その中でも、スラッジの発生の無い水相内消化が可能であることから、酸化処理と生物処理の組み合わせが理想的であると考える。難分解物質を酸化前処理することで、処理特性を図のAからB, C, Dなどに変換し、生物処理の効率を高める研究は、等センターも含め、多くの機関で盛んに行われている¹⁾。センターの実験では一部の反応染料で、オゾン酸化、電気分解、嫌気性消化によってこのような変換が生じることを確認している、ただ、この変化は全ての難分解物質で生じるとはいえないし、酸化前処理に要するコストも大きい。しかし、将来的には多くの難分解物質が、低コストで図のAからDに変換される前処理技術が開発される可能性はあると思う。

これとは別に、難分解物質の生物処理の研究の流れの一つとしてバイオテクノロジーの技術を活用した方法もある。その中でも、難分解物質をも分解する能力を有する微生物細胞を分子育種し、育種した微生物に出来るだけ多くの機能をもたせ、それを固定化によって支援した生物処理プロセスの開発に大きな期待が寄せられている²⁾。

4. 物理・化学的処理技術の動向

物理・化学的処理技術開発の流れは①新材料の開発②新システムの開発が上げられる。①としては、フェノール樹脂や石油ピッチから作る活性炭素繊維(ACF)の開発、触媒湿式酸化法での活性の高い触媒の開発³⁾、目詰まり防止が容易なポリプロピレン系精密ろ過(MF)膜、セラミック系限外ろ過(UF)膜の開発などがある。ACFは吸着剤としての性能に期待され⁴⁾、MFとUFは生物処理と組み合わせることで、微生物濃度を高いレベルに保つことと、清澄な処理水が得られることなどの性能に期待されている⁵⁾。②として、UVとオゾンの組み合わせ⁶⁾、二酸化塩素や電子線による酸化脱色システムの開発⁷⁾、フェントン法の改良⁸⁾、グンゼ法⁹⁾やアスファルトを利用した方法¹⁰⁾など、多くの処理システムが提案されている。特に二酸化塩素処理は、比較的簡単な設備で二酸化塩素を作り出すことが出来¹¹⁾、トリハロメタンの生成もないことなどから、安価な脱色法として期待できる。

5. 化学会社訪問

6月下旬から、和歌山市の化学会社15社を訪問し、各社の廃水の性状、着色条例施行後の状況などについて調査を行った。各社では従来の生物処理や凝集処理に加え、吸着処理、酸化処理、凝集処理を設置し、着色度規制に対応している状況であった。凝集処理を採用している中で、その処理の目的がCODや着色成分の除去でなく、生物処理水中に含まれる懸濁物質(キャリーオーバーした汚泥)に起因する「着色度」を減少させるためという事業所もいくつかあった。これらの事業所にあっては、凝集処理に替えて、MF膜やUF膜と併用した生物処理システムの検討も一考に値すると思う。この懸濁物質の問題については、それを含んで着色度を測定することの是非について、条例制定直後の業界誌でも触れたが¹²⁾、懸濁物質を取り除くために大量の廃棄物が発生することや、水濁法における懸濁物質規制の基本方針なども考え、再考の余地はないものかと思う。

6. おわりに

今回の訪問の中で、各社の廃水の性状も知り得たし、様々な意見や要望も頂いた。これらのことふまえて、センターとしても大学や国立研究機関の先生方の助言を受けながら、企業の環境保全活動を積極的に支援していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 市川 広保:資源と環境 2 No.04 (1993)
- 2) 藤田 正憲:環境技術 18 No.09 (1989)
- 3) 東国 茂:水処理技術 34 65 (1993)
- 4) 本庄 孝子:近工連産業公害部会第5回研究発表要旨 (1994)
- 5) 稲森 悠平:用水と廃水 34 829 (1992)
- 6) 高橋 信行:用水と廃水 31 1077 (1989)
- 7) 日新ハイボルテージ(株) 技術資料
- 8) 山本 一郎:加工技術 29 No.08 (1994)
- 9) グンゼ(株) 技術資料
- 10) 佐竹技研(株) 技術資料
- 11) チッソ(株) 技術資料
- 12) 中岡 元信:加工技術 27 No.03 (1992)



中岡 元信

主査研究員

専門:排水処理

分析化学

一日工業技術センター開催さる

恒例となった一日工業技術センターが、去る10月28日、田辺市のガーデンホテル ハナヨで開催されました。当日は小雨にもかかわらず、多くの方々にご参加を頂き、有り難うございました。

今回は特許庁 審判長の青山紘一氏による「創造的企業システムと知的財産」と題した特別講演が行われました。地方の中小企業が生き残り、発展していくには何が必要かを、実例をまじえながら講演していただきました。またその後には、共催の(財)和歌山テクノ振興財団、(財)和歌山県中小企業振興公社の紹介が行われました。

会場には工業技術センターの業務案内のパネル、和歌山テクノ振興財団インキュベーター紹介のパネルと



展示、和歌山県中小企業情報センターによる情報検索(実演)などが行われました。また食品、プラスチック、木材、機械等のコーナーを設け、センター職員による技術相談が行われました。その一部を紹介すると、「食品」コーナーでは顕微鏡を持ち込み、梅加工製品を汚染する酵母を実際に観察してもらいました。また工場の衛生管理、アルコールの使い方について相談がありました。「プラスチック」では鉢製造における廃棄物の問題、「木材」ではおがくずの有効利用法について、「機械」コーナーでは金属材料の熱処理について等の技術相談が寄せられました。短い時間でしたが、各コーナーで活発な意見交換がなされました。

—電子メールでご相談下さい—

電子メールによる技術相談受付事務を開始いたしました。
電子メールは、インターネット、Niftyserve、PC-VANで下記
アドレスへ。 consultation @ wakayama-Kg. go. jp
従来の電話による相談も受け付けています。

TEL 0734-77-3882

—近畿通商産業局長表彰について—

平成6年10月4日、中小企業の技術の指導育成に著しい成果をあげたことにより、
近畿通商産業局長により表彰されました。

主任研究員 谷 正博

主任研究員 谷口 久次

編集後記

大辻先生は、当センターの研究顧問に就任していただいている。そこで、大辻先生に一筆をお願いしました。

また、現在地球環境が問題になっています。そこで低コストで効率的な廃水処理技術の確立をめざした研究の流れについて解説しました。 (下林)

表紙写真：三次元表面粗さ測定によるコインの実態形状線図

平成6年11月25日印刷 平成6年12月5日発行

TECHNORIDGE 第207号

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉60番地

TEL(0734)77-1271 FAX(0734)77-2880

皮革分場

和歌山市雄松町3丁目45番地

TEL(0734)23-8520 FAX(0734)26-2074

印刷所 倭土屋総合印刷