

## 6. 有機金属化学の半世紀- 回顧と展望

### 「単一分子・原子レベルの反応制御」領域研究統括 山本明夫

1951年のフェロセンの発見、1953年のチグラー触媒の発見から半世紀が経過した。この間に有機金属化学は目覚ましい発展を遂げ、化学の一分野として市民権を獲得した。この講演では、主として我が国における有機遷移金属化学の発展の軌跡をたどり、最近の進歩を我々の研究も含めてご紹介したい。

#### チグラー触媒のインパクト

チグラー触媒の発見は、その工業的重要性のために我が国の研究者に強いインパクトを与えた。発見直後から、京都大学の古川淳二研究室、東工大資源化学研究所の神原周研究室を初めとする幾つかの研究室では、チグラー触媒を用いる重合反応の適用性や重合機構に関する活発な研究が開始された。そのような重合機構研究の一つとして池田朔次らは、 $TiCl_4-AlEt_3$ 系触媒および $Ti(OBu)_4-AlEt_3$ 系触媒を用いるアセチレン重合において、何故ベンゼンとポリアセチレンが得られるのか、という疑問から発した基礎的研究を展開していた。そのような基礎的研究の発展がポリアセチレンフィルムの生成の発見と、導電性ポリマーの展開に結びつき、今回の白川さんのノーベル化学賞に結実した。

有機遷移金属錯体自身に関する研究が日本で本格的に開始されたのは、1960年代も半ば頃になってからである。マックスプランク石炭研究所から帰国して日本合成ゴムに入社し、その後大阪大学に移られた大塚齊之助教授、MIT から帰国された山崎博史氏、ニューヨークブルックリン工科大学の筒井稔研究室から帰国された中村晃氏などが、遷移金属錯体の挙動に興味を持って研究を開始しておられた。また池田朔次教授と私なども有機金属化合物自身の研究に参加した。その頃までは有機金属化合物という言葉はあっても、有機金属化学という言葉はなかったが、このころにこの用語も定着した。有機金属化学が一つの研究領域として認知されたといっている<sup>1)</sup>。ちなみに、80人の参加者が出席した第1回の有機金属化学国際会議が Cincinnati で開催されたのが1963年であり、J. Organometal. Chem. が創刊されたのも同じ年である。

#### $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合

フェロセンはその特異なサンドイッチ型の構造のため多くの研究者の注目を集めたが、 $\pi$ 結合を持った有機金属化合物としてはそれよりずっと以前の1825年に

見いだされた Zeise 塩と呼ばれるエチレンが配位した白金錯体があった。また、フェロセンの発見される前に Hein の錯体と呼ばれるポリフェニルクロム化合物が 1919 年に合成されていた。しかし、この化合物はベンゼンがクロムに  $\pi$  配位したサンドイッチ構造の錯体であることが Zeiss, 筒井らによって確認され、ジベンゼンクロム型錯体の存在が認知されるまでには時間がかかっている。1950年代は、IR, NMR, X 線構造解析装置などの物理化学的手段が使いやすくなりつつあった時期であり、欧米においては、新種の錯体の構造解析は格段に進歩しつつあった。ただし、日本ではこの種の測定装置の開発、導入は遅れており、最近の事情とは格段の違いだった。

Zeise 塩型のエチレンが  $\pi$  配位した白金錯体は、Dewar, Chatt, Duncanson らによりその結合様式に関する研究が行われ、アセチレン配位錯体とともに色々な研究が行われた。また、白金に対応する類似のパラジウム錯体は Hoechst-Wacker 法の触媒として重要だったため、その反応機構が注目された。この反応では、パラジウムに  $\pi$  配位したエチレンへ OH<sup>-</sup> が求核攻撃し、 $\sigma$  結合を有する錯体に変換されることによって反応が進行する。この時代にパラジウム錯体の有する反応性、特に有機合成への応用の可能性に着眼し先駆的な研究を展開された辻二郎氏の業績は有機合成を指向する有機金属化学 (OMCOS) に先鞭をつけ大きく発展させたものとして特筆に値する。また、大阪大学の守谷、藤原らのパラジウム錯体によるベンゼン、オレフィンの C-H 結合活性化反応もこの時代の先駆的発見であった<sup>2</sup>。

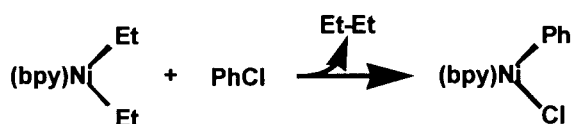
1950年代後半から60年代にかけての研究の中でその後の展開に大きな影響を与えたのは、マックスプランク石炭研究所における G. Wilke らの低原子価遷移金属錯体とその触媒作用に関する研究である。その当時までは、金属カルボニル錯体をのぞいて触媒作用を示す単一の化合物は知られていなかった。触媒反応は固体表面の神秘的な作用によって進行する、という感じで受け止められていた。Wilke らの研究は、ブタジエンなどの重合活性を持ち、かつ触媒反応機構を示唆するような遷移金属錯体を中間体として取り出して、均一系触媒反応の機構を明らかにするという手法で進められており、非常にエレガントだった。さらに Wilke らのグループは、各種の遷移金属  $\pi$  アリル錯体を合成してそれらの触媒作用を研究し、世界的にも大きな影響を与えた。

有機遷移金属化合物の中でも、遷移金属  $\pi$  錯体の研究はフェロセンの発見以来急速に進歩したが、遷移金属-炭素間の  $\sigma$  結合を持つ錯体は、白金錯体を例外としてあまり知られていなかった。F. A. Cotton が 1955 年にまとめた総説では、その頃までに確認された  $\sigma$  アルキル錯体の数は寥寥たるものだった<sup>3</sup>。その後、シクロペンタジエニル基や、第3級ホスフィン、ピピリジンのような適当なリガンドを用いると、遷移金属アルキル錯体が安定に単離できることが分かった。1964年から1965年にかけて、萩原、山崎ら、および我々によって合成されたニッケル、鉄、コバルト等のアルキル錯体はその最初の例である。その頃若手だった我々の世代の研究者にとって幸運だったのは、有機遷移金属錯体の化学は世界でもまだ若い化学であって、過去にとらわれる

ことなく何をやってもよかったことである。有機遷移金属化学の研究に関しては、日本でもまだその道の権威はいなくて、若手も自由に研究を進め発表する雰囲気があった。石井義郎、熊田誠、大河原六郎、萩原信衛、大塚齊之助、池田朔次らの諸先生にはその頃の若手研究者を引き立て激励していただいたことに感謝したい。

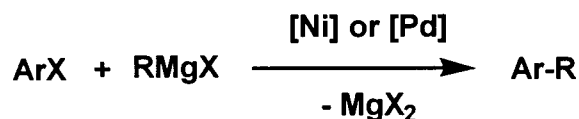
### 有機合成への応用

パラジウム錯体を用いる合成化学的研究はかなり早い時期から辻二郎氏などにより開始されていた。しかし、有機遷移金属錯体の反応性に関する基礎的な研究成果を有機合成に応用する研究が本格的に発展するのは、酸化的付加、還元的脱離等をはじめとする有機遷移金属錯体の基本的反応が明らかになってからである。酸化的付加反応、還元的脱離反応の概念は Vaska 錯体  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ <sup>4</sup>、Wilkinson 錯体  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  のような低原子価錯体の反応性に関する研究から生まれた用語であるが、このような基礎的反応の応用は 1960 年台の終わり頃から盛んに行われるようになった。そのような研究の一つのきっかけになったのは次のような反応である。



(式 1)

この反応においてビピリジンを配位子とする 2 価のジエチルニッケル錯体はクロロベンゼンとの反応によって分解し、その際に二つのエチル結合したブタンを生成する。同時にクロロベンゼンのフェニル基と塩素の結合が切断され、クロロベンゼンが 0 価ニッケルに付加することによりニッケルにフェニル基と Cl が結合した錯体になる。この反応を見いだした時に我々はこの反応の有機合成への応用の可能性について気がつかなかった<sup>5</sup>。しかし、この結果は京都大学の玉尾皓平、熊田誠らのグループ及びフランスの Corriu らによって有機合成に応用され<sup>6</sup>、式 2 に示すような極めて有用な C-C 結合生成反応の手法として開発されることになった。



(式 2)

この型の反応はその後、式 2 に示す有機マグネシウム化合物の他に有機スズ、ホウ素、ケイ素、ボロン、亜鉛等の有機金属化合物を使用する C-C 結合生成反応の一般的な手法に発展した。有機合成指向の有機金属化学に関して我が国の研究者の活躍は目覚ましい。これらの金属を用いる合成反応の多くは我が国の有機合成研究者によって開

発されたものである。

この他に有機合成に関連した基礎反応としては遷移金属に配位したオレフィン、アリル基、芳香環の求核剤による反応及びその逆反応がある。また、反応活性に富む遷移金属炭素結合は一酸化炭素、オレフィン等の不飽和化合物と反応し、挿入反応を起こす。更に、遷移金属カルベン錯体やメタラサイクル錯体等の特異な反応挙動を利用したさまざまな合成反応、重合反応が見いだされている。また、遷移金属錯体の中心金属の周りに配位したキラルリガンドの作用を利用して各種の不斉合成反応が開発されてきた。我が国では触媒的不斉合成反応の研究が盛んに行われており、基礎的研究を発展させ、工業化まで実現した例が実現しているのは、誇るべき成果と言っていい。このような遷移金属に配位したキラルリガンドによる反応制御の概念は Kaminski-Brintzinger 型触媒としてシングルサイト型オレフィン重合触媒にも応用され、最近になって工業化が実現しようとしている。

更に一酸化炭素を利用する各種のカルボニル化反応が有機遷移金属錯体と一酸化炭素の反応に関する研究に基づいて開発され、各種の有機カルボニル化合物の合成に応用されている。有機金属化学の発展の歴史については、最近概観したので、詳しくはそれを参照されたい<sup>7</sup>。

この他、最近我々の研究室で行われた研究成果についてもご紹介したい。

## 終わりに

有機遷移金属錯体の化学は、過去半世紀の間に素晴らしい進歩を遂げた。遷移金属の種類の高さとリガンドの多様さを考えると、今後もさらに思い掛けない展開があるに違いない。有機金属化学の世界に、幸いにして初期の頃から加わることが出来たのは、私たちの世代にとってまことに幸運なことだった。しかし、serendipity に満ちた有機金属化学の世界では、これからもまだまだ、面白いことがいっぱい見いだされると私は確信している。21世紀において、有機遷移金属化学は一層発展するであろう。

---

## References

- <sup>1</sup> たとえば、大河原六郎、熊田誠、鶴田禎二、野桜俊一、萩原信衛、村橋俊介編、化学増刊 23, 「有機金属の化学」、化学同人、1966。
- I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.*, 1119 (1967); *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7166 (1969).
- <sup>3</sup> F. A. Cotton, *Chem. Rev.*, **55**, 551 (1955).
- <sup>4</sup> L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2784 (1961).
- <sup>5</sup> M. Uchino, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, **24**, C63 (1970).
- <sup>6</sup> K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4374 (1972); R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 144 (1972).
- <sup>7</sup> A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **600**, 159 (2000).