



## 技術解説

## 有機金属錯体と高分子

萩原 信 衛\*

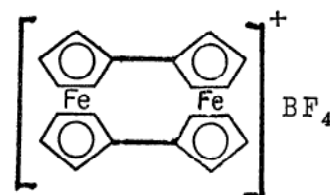
鉄やニッケルや白金などの種々の遷移金属が有機化合物中の炭素原子に結合した化合物、いわゆる有機金属錯体は、構造や結合、性質などが極めてユニークなものであるために、その研究は25年程前から急激に発展し、現在では化学のいろいろな分野において広く利用されている。

例えば触媒化学の分野について見ると、これまでよく用いられてきた金属や金属化合物は不溶性の固体触媒として作用するのに対して、有機金属錯体は溶媒に可溶性分子状の触媒であり、その作用は活性度や選択性にすぐれたものが多く、応用面においても注目されている。COとオレフィンからアルデヒドやアルコールを製造するオキシ反応のコバルト錯体触媒、エチレンと酸素からアセタルデヒドを製造するワッカー法のパラジウム塩触媒など古くから工業的に応用されているが、最近ではメタノールとCOから酢酸を製造するモンサント法のロジウム錯体触媒などは石油からの原料転換の面からも関心もたれている。水を光で分解して水素を製造する反応、あるいはCOと水素から炭化水素を製造するFischer-Tropsch合成などに金属錯体触媒を用いようとする研究はまだ緒についたばかりであるが、省資源や省エネルギーなどの点から将来の発展が期待されている。

また生体内でのいろいろな反応の触媒的役割りをしている酵素の中には金属を含んでいるものがある。例えば血中で酸素の運搬にあずかっているヘモグロビンは鉄を含み、ビタミンB<sub>12</sub>はコバルトを中心にもっている。豆科の根瘤菌は空中窒素を固定する作用をもっているが、その酵素は鉄とモリブデンを含んでいる。このような金属酵素の作用を、人工的に合

成できる金属錯体を用いて解明しようとする研究も最近盛んに行なわれているし、このような研究はまた窒素や炭酸ガスなどを有用なものに転換するのに示唆を与え、省資源につながるものである。

また電導性などのような物性的機能を求めて有機金属錯体を利用しようとする研究もはじめられている。例えば(1)のようなビス・フェロセニレンは $10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の電導性を示すことが知られている。

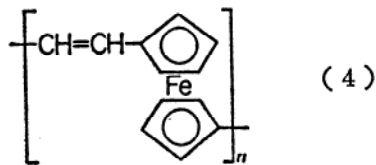
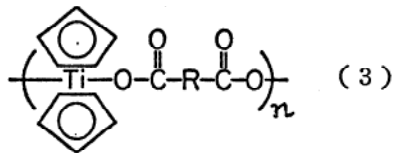
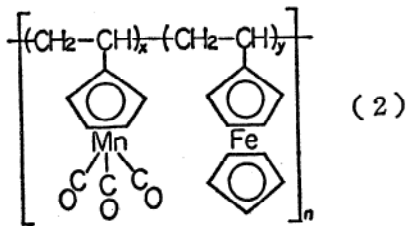


(1)

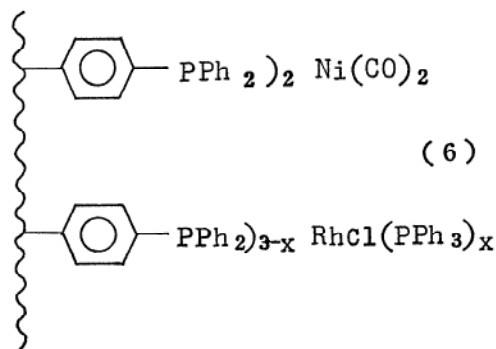
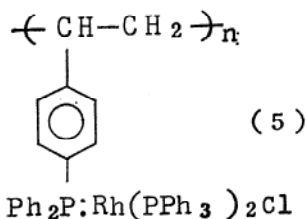
高分子の分野ではどうだろうか、ポリエチレン製造において、チタン錯体が触媒の活性中心となっているZiegler-Natta解媒の発見によって、従来の高圧法を常圧で行なえるようになったし、立体構造の規則正しいポリマーの合成も出来るようになり、多くの特異的な重合触媒の発展をもたらしたことは周知のことである。また新しい機能をもったポリマーが得られることを期待して、金属錯体の高分子化、あるいは高分子中に金属錯体を取り入れようとする研究が盛んになってきている。フェロセンなどが熱的にも化学的にも比較的安定なので、耐熱性や耐候性、電導性など特殊な機能を求めて、例えば(2), (3), (4)に示されるようなメタロセンのポリマーの合成がいろいろ研究されている。

高分子配位子に金属錯体を結合させて可溶性触媒を不溶化する研究も面白い。先にも記したように、有機金属錯体触媒は特異的且つ選択的

\* 萩原信衛 (Nobue HAGIHARA), 大阪大学, 産業科学研究所, 教授, 理学博士, 有機化学

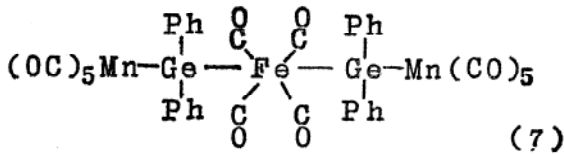


な作用のために注目されているが、可溶性であるために生成物と触媒との分離が困難な場合が多い。最近では白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属の錯体が触媒に用いられることが多いが、生成物との分離が困難なために、少しでも触媒が損失すると経済的に成り立たない。それでこの欠点を除くためにポリスチレンのような合成ポリマーや天然のシリカなどに錯体触媒を固定化し、不溶性にして用いようとしている。例えば、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  は Wilkinson 錯体といわれて、非常にすぐれた可溶性水素化触媒であるが、これは (5) のように、ポリスチレンの側鎖のフェニル基をホスフィン

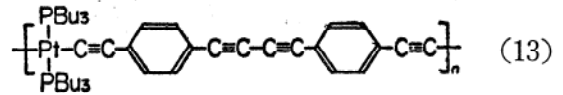
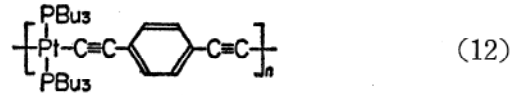
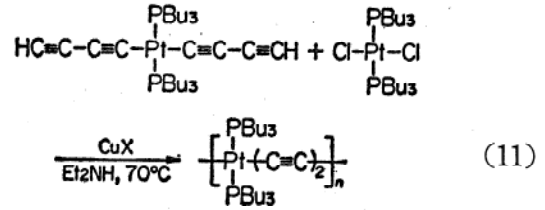
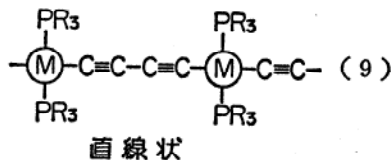
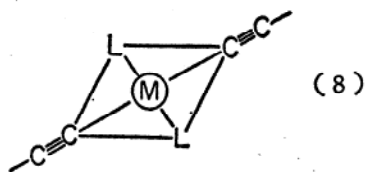


化してロジウムを配位させ、Wilkinson 錯体触媒の特徴を活かしたままで不溶化することができる。こうすることによって生成物との分離が容易になり、また通常の固体触媒と同様に反応塔に充填し、反応を連続的に操作できるようになる。また場合によっては固定化することによって活性度を向上させることができたり、(6) のように一つの触媒にいろいろな機能を賦与したりできる。(この場合はブタジエンの環化と水素化の両機能をもたせることができる。) 酵素は温和な条件下で複雑な反応を速やかに行う触媒能をもっているため、触媒研究にも「酵素に学ぼう」という傾向がある。錯体触媒も固定化するポリマーの構造をいろいろ工夫して、いわゆる“tailor-made”の触媒をつくらうという努力がなされている。錯体触媒の固定化の研究はまだ日も浅く、今後の発展が期待される。

最近、主鎖に金属が含まれているポリマーの研究が電導性などの機能を期待して始められている。室温で超電導性を示すような物質も現在の科学の一つの夢であろう。そのような物質の探索から、固体状態での一次元構造物質 (one-dimensional materials) がいろいろ報告されている。代表的なものに有機物質として tetrathiafulvalene (TTF)—tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 電荷移動錯体があるし、無機物質としては  $(\text{SN})_x$  ポリマーなどがよく研究されている。金属化合物としては古くから TCP (tetracyanoplatinate)  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  と云われる電導体が知られているが、金属錯体でも金属フタロシアニンや金属ポルフィリンをヨードなどで部分的に酸化したものや、フェロセン誘導体  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Fe}^+]_2(\text{TCNQ}^-)_2$  なども one-dimensional materials として、その電導性などが研究されている。これらの物質はポリマーの範疇には入らないが、固体状態では金属—金属結合の連鎖ができていて、特異的な物性が期待される。実際に主鎖が金属—金属結合でできているポリマーが得られたとしたら、free metal に近いような固体物性 (例えば異方的電導性など) を示すであろうが、今のところただか5原子位の連鎖のオリゴマーしか合成されていない。(例(7))



一般に遷移金属—炭素のシグマ結合は弱いので、通常の炭素鎖からできているポリマーの主鎖に遷移金属を入れることは相当にむづかしい。筆者らの研究室では最近、Pt, Pd, Niなどの平面四配位アセチリド錯体(8)について、その安定性や反応性を研究してきたが、これらの金属のトランス・ビスアセチリド結合が極めて安定であることが分かったので、これらの金属を共役ポリインでつないだポリマーの合成を試みた。このポリマーは(9)のように直線状のポリマーになるであろうし、また(10)のように金属を介した長い共役系になる可能性もあり、新しい物性や反応性をもつ機能性高分子となることが期待できる。この合成法について種々検討した結果、(11)のポリマーが式に示されるよう



な方法で定量的に得られることが分った。(12)のポリマーも同様な方法で得られるし、(13)のポリマーは酸化カップリング法で得られる。いずれも淡黄色のポリマーで、結晶性も比較的良く、例えば(11)のポリマーでは分子量( $\bar{M}_w$ )120,000、重合度( $\bar{N}_w$ )180、また(13)のポリマーでは $\bar{M}_w=120,000$ 、 $\bar{N}_w=142$ まで得られている。これらのポリマーは重金属を含んでいるにもかかわらず溶解性が良く、熱安定性も可成り良好である(真空中では $325^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ で42%の重量減少)。またこれらのポリマーの $^{31}\text{P}$ -NMRの測定や粘度、GPCなどの測定から、すべて所期の直線棒状構造をとっていることが明らかになった。結合距離を仮定して計算してみると、例えば $\bar{N}_w=142$ の(13)のポリマーは、直径 $15\text{\AA}$ 、長さ $3,060\text{\AA}$ の細長い棒状構造となっていると考えられる。更にこれらのポリマーの濃厚溶液を偏光顕微鏡で観察すると、異方性による複屈折が認められ、液晶的性質を示す。しかし一方、電子スペクトルから見る限りにおいては、はじめに予想したようなポリマー全体にわたっての共役効果は認められない。現在これらのポリマーの物性や反応性、触媒作用などについて研究が続けられている。