



若 者

有機金属—serendipityの化学

山 本 仁*

有機金属化合物の化学は、この数十年の間に劇的な発展を遂げた。様々な有機金属化合物が次々と合成、単離され、種々の有機金属化合物を用いた有機合成反応が世界中の学会誌を賑わしている。なぜ有機金属化学がこのような急成長を成し遂げることができたのか。それは、有機金属化学の持つ意外性と多様性からくる面白さにあると思われる。有機化合物の数だけでも途方もなく多いのに、それと周期表の大半を占める金属の組み合わせとなると、有機金属化合物の数はそれこそ星の数程あり、面白い化合物がどんどん出てきても不思議はない。特に種々の原子価状態を取ることができ、d軌道を持つ遷移金属化合物では、その多様性はさらに広がってゆく。

“serendipity”この言葉は普通の英語の辞書にはあまりでていないが、研究者にはよく知られている言葉である。セイロン島（セレンディブ）の3人の王子が「偶然の機会から宝島を発見する」という寓話に由来し、偶然の事から当初の目的とは異なる思いがけない発見をすること、或いはその能力をいう。これまでの有機金属化学の歴史は、まさしくこのserendipityの歴史といえる。世界で最初の有機金属化合物は、1827年デンマークのZeiseによってエタノールと塩化白金酸塩の反応から合成された。Zeise塩と呼ばれるこの化合物は、常温でガス状のエチレンがその横腹で白金に結合しており、発表当初は、そんなものは想像上の産物にすぎないと相当攻撃されたようである。この化合物は確かに実在し、後に中性子線回析によって構造が確立された。

この後、1849年Franklandによる有機亜鉛化合物の発見（金属とアルキル基が直接 σ 結合により結合した最初の例）、1890年Mondによるニッケルカルボニルの合成、1900年Grignard試薬の発見と続くのであるが、何と云っても有機金属化学の爆発的な発展のきっかけとなったのはフェロセンの合成（1939年）とZiegler触媒の発見（1953年）であろう。

フェロセンは、シクロペンタジエン誘導体と塩化鉄からGrignard法によりフルバレンを合成しようとして試みていたPausonらと、全く異なる目的でシクロペンタジエン蒸気と鉄粉の反応を研究していたMillerらによって独立に合成された。Pausonらはこの安定な化合物の構造として、シクロペンタジエニル基が鉄と σ 結合した構造を与えた。しかし、この反応にいち早く注目したFischerとWilkinsonは、鉄と炭素が σ 結合した化合物がそんなに安定に存在する訳がないと考え、シクロペンタジエニル基の5個の炭素が鉄の上下からサンドイッチ状に結合した構造を提案した。このサンドイッチ構造は、その後、IR, NMR, X線結晶解析により確立された。フェロセンの出現で有機金属化学は新しい次元に入ったと言えよう。

フェロセンの発見にわずかに遅れて、西ドイツのマックスプランク石炭研究所のZieglerにより、エチレンの常圧重合法が発見された。エチレンは高圧下、トリエチルアルミニウムのAl-C結合に挿入反応を起こす。彼はこの反応を研究中、ある時エチレン二量体のブテンのみが生成していることを見出した。その原因を探った結果、反応に用いたオートクレーブ中に微量のニッケル化合物が残存していた為であることが判明した。この事からヒントを得て、様々な遷移金属化合物の影響を調べた結果、 $TiCl_4$ を用いた場合にニッケルとは逆に高分子量のポリエ

*山本 仁 (Hitoshi YAMAMOTO), 大阪大学理学研究科, 高分子学専攻, 中村研究室, 院生(D3), 理学修士

チレンが得られることを見出した。ポリエチレンは、それまでは高温高压下でラジカル重合する方法しか知られていなかったもので、常温常圧でエチレンが重合するこの発見はまさに画期的な事であった。やがてこの触媒の秘密がイタリアに伝えられ、Nattaらによるプロピレンやブタジエンの立体特異性重合へと飛躍的發展を遂げ、世界的規模の大化学工業を生み出すこととなった。これは有機金属化学が実際に役に立った最もめざましい例であろう。

これらの発見・発明は皆serendipityのおかげであり、偶然に見出された小さな実験事実を見のがさずにとらえ、大きく発展させてゆく過程は、同じ合成化学を志す者として、学ぶべき点が多々あるように思われる。

これまでの有機金属化合物の利用は、ケイ素樹脂等の一部の物性材料を除いて、ほとんどが高選択的な合成試薬や高活性触媒などの合成反応を対象としたものである。有機物と無機物の接点といえる有機金属化合物には、予想もされなかったような全く新しい機能や物性がまだまだ潜在しているものと考えられる。新しい用途の開発の為に、視野を広く持ち、種々の事柄に対して大胆に取り組むことが必要であろう。このような観点から、当グループでは以下に簡単に述べるような研究を行なっている。

これまでのFe, Co, Ni等の後周期遷移金属の有機金属化合物にはない、全く新しい機能を探索する一環として、3A-5A族の前周期遷移金属錯体の新規合成を検討した。これらの化合物には有機典型金属に見られる分極したM-C結合と遷移金属錯体に特徴的なd軌道を介した不飽和化合物の配位が可能であり、両者の性質を合わせ持つことから、新機能の発現が期待できる。特にジエン錯体に焦点をあて反応条件を検討し、補助配位子としてC₅Me₅基を導入することで、Ti, Zr, Hf, Nb, Taのジエン錯体の単離に初めて成功した¹⁾ これらのジエン錯体の特性としては、s-cis配位したジエン錯体では中心金属とジエンの末端炭素の間の結合がσ性の強いメタラシクロペンテン構造を取ること、アルデヒドやケトン、エステル、イソシアネート、CO₂、アルケン、アルキン、ジエン

等と容易にしかも位置選択的に反応し、それぞれの基質がM-C結合間に挿入した錯体が得られ、又それらの加水分解により対応する有機物を収率良く与えること等である。またZrやHfを用いてs-transジエン錯体の存在を初めて実証した。Tiのジエン錯体では、錯体をさらに有機Al試薬等で還元することにより、インプレンの鎖状二量体触媒となり、高選択的にtail-to-head型二量体を与えることを見出した。

近年、dブロックの遷移金属にはない機能を求めてfブロックの遷移金属(ランタニド、アクチニド)の研究が活発になってきている。我々も(C₅Me₅)₂Yb(THF)の反応特性について研究を行なってきたが、この錯体の反応性を上げる為、THF分子を引き抜こうと種々検討していたところ、有機Al試薬がTHFを引き抜き、なおかつそのAl分子がYbに配位して複核錯体を与えることを見出した²⁾ この錯体は常温常圧でエチレンの重合を触媒し、そのX線解析から1つのエチル基でYbとAlが架橋した極めて珍しい構造をとっていることが判明した。Ziegler触媒の開始機構の解明という点からも極めて興味深い錯体である。

有機金属部分を含むモノマーと種々の汎用モノマーとの共重合により得られる一連の有機金属ポリマーを不活性ガス中で焼成すると、粒径5~200nmの超微粒子金属が均一に分散した炭素材が得られることが最近当グループにおいて見出された³⁾ この新炭素材には、新型磁性体、電子素子、脱臭剤、酸化還元触媒等への応用が期待でき、有機金属化合物を用いた新しい機能性材料として今後の発展が大いに期待される分野である。未筆ながら、私の研究実験について親切に御指導して下さいの中村晃教授と安田源助教授には、この紙面を借りて心から御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) H. Yasuda and A. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 723.
- 2) H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai and N. Kasai, *Chem. Lett.*, 1988, 1963.
- 3) 安田 源, *化学と工業*. 1989, 42, 455. 炭素 1989, 136, 57. 表面, 印刷中.