



研究室紹介

大阪大学工学部応用精密化学教室

無機精密化学講座

村井 真二*

昭和44年工学部石油化学科の創設にともない石油化学科第3講座(有機金属化学)(大河原教授)として発足した本講座は、昭和58年応用精密化学科への改称にともない現講座名となり現在に至っている。

当講座では一貫して有機金属化合物を軸とする研究を行なっている。すなわち、有機金属化合物の合成・構造・性質・機能の研究、さらに有機金属化合物の性質を利用する有機合成などを中心に幅広い研究を行なっている。

有機金属化学

まず、「有機金属化合物」について簡単に述べることにより、我々が対象としている研究分野を説明する。

有機金属化合物の化学は、化学の一分野にあって歴史的には比較的若いといえる領域である。錬金術を源とする無機化合物の化学と、生物由来の物質を取り扱う有機化合物の化学とは、前世紀の近代科学の揺籃期やまたそれ以後今世紀に入ってから発展過程においても、画別された分野としての位置を占めてきた。この両者の性格を具えた有機金属化合物の化学が、化学の一領域を占めだしてからわずか30年程度しか経過していない、という見方もある程若い分野である。ここ10年間を見ても、有機金属化学に関する新しい学術雑誌や学会が生まれ続けていることも、この分野が急速な発展を続けていることを示している。

有機金属化合物とは、その化合物中に有機基すなわち炭素基と金属元素との結合を含む化合

物を意味する。すなわち、ある化合物中に、炭素と金属元素との結合が存在すれば、それは有機金属化合物に分類できる。金属元素が、周期律表の典型元素である場合には、その元素と炭素との結合様式は比較的単純であるといえるものの、それら結合の性質は中心元素の種類や周辺の構造の違いにより非常に異なる。さらに、金属元素が、周期律表の遷換金属元素の場合には、有機基の炭素部分と金属元素との結合様式は様々な型が可能であり、それらのほとんどは有機化合物における古典的な結合とは著しく異なった型となっている。すなわち、これらの結合の性質には千差万別ともいふべき多様性が存在する。

この多様性のために、有機金属化学の領域には未知の事象が多く、未踏領域が広がっており、無限ともいえる可能性が存在する。有機金属化合物を扱う化学は、現在、様々な新しい機会を我々にもたらしつつある。一方の極は、新しい物性を持つ化合物、新しい材料を生み出すものであり、もう一方の極は、物質の創出と入手のための新しい手段を生み出すものである。炭素と金属との結合を有する有機金属化合物の特徴を活用することにより、炭素を含む化合物、すなわち有機化合物の新しい合成手法が生み出される機会は大い。

このような背景の中で進められている当研究室の研究のいくつかを以下に述べる。まず、有機金属化合物を触媒とする新触媒反応の開発、ついで、有機金属化合物の特徴を活用する新合成反応の開発、さらに、新しい有機金属化合物の合成とその構造・性質の解明、などを主要テーマとして取り上げている。

*村井真二(Shinji MURAI), 大阪大学工学部, 応用精密化学科, 教授, 工学博士, 触媒化学・有機金属化学・有機合成化学

新触媒反応の開発

次世代資源である一酸化炭素の有効利用を図るための新触媒反応の開発を行なっている。一酸化炭素は資源として重要であるとともに、高付加価値化をめざす有機合成の原料としても重要である。水素と一酸化炭素とを反応剤とする反応はすでに多くの例が知られている。この反応の水素をケイ素化合物の一種であるヒドロシランで置き換えることが可能かどうか、重要な課題となっていた。我々の研究室では、世界に先駆け、第8族遷移金属錯体がこの反応の有効な触媒となり得ることを見出し、以来、一連の新しい触媒反応を数多く開発し続けて来た。とくに、触媒としてコバルトカルボニルを用いた場合、オレフィン類をはじめ種々の含酸素有機化合物に効率よく一酸化炭素を組み込むことが可能となった。すなわち、オレフィン類のシロキシメチリデン化、アルデヒドのホルミン化、シクロブタノンの環拡大、アルキルアセテートのシロキシメチリデンアルカンへの変換、環状エーテルの開環ホルミル化、同開環シロキシメチリデン化、同開環シロキシメチル化など、これまでの手法では不可能か著るしく困難な型の変換反応を多数開発している。

また、この研究を通じて触媒作用に関する新しい方法論も確立しつつある。たとえば、触媒前駆体としてコバルトカルボニルを用い、反応剤の1つとしてヒドロシランを用いる場合、この触媒反応系中での触媒活性種は、ケイ素とコバルトとの結合を有する錯体であることを明らかとし、この知見を一般化させた。すなわち、典型金属元素と遷移金属元素との結合を有する触媒活性種を設定すれば、反応基質と典型金属元素との親和性を駆動力として、触媒反応の成否の鍵となる炭素と遷移金属元素との結合を有する中間体を、容易に形成させることができるという概念である。

さらに、従来全く知られていなかった型の反応として、オレフィン類の脱水素ケイ素化という変換反応を、触媒的に達成できることも見出している。すなわち、ヒドロシランとオレフィンとの反応で、従来型の単純付加ではなく、脱

水素をともなうビニルシランの生成という新しい反応が、種々の第8族遷移金属錯体を触媒として用いることにより実現できる。

有機金属化合物による活性中間体の制御

通常存在することが不可能か、あるいはきわめて困難な化学種を、有機金属化合物の特徴を見出し活用することにより制御することを目的とした研究を行なっている。この研究の成果としては、有機合成化学と有機金属化学に、新しい手法と方法論とをもたらすものと期待される。通常存在できない化学種として、交差4元素型化学種であるオキサトリメチレンメタンやアザトリメチレンメタンの発生と制御を、パラジウムを中心とする遷移金属化合物を用いて可能とする研究が進行中である。また、通常短時間しか存在することのできない化学種として、カルボニルアニオンをとりあげ、種々の典型金属元素化合物の特徴を活用し、これらを有用な合成中間体へと変換することを目的とする研究が進行中である。現在得られつつある成果は、全く新しい型の有機合成反応の開発であるとともに、新方法論として多くの示唆に富むものと期待される。

有機金属化合物の合成と性質

新しい型の有機金属化合物をつくり出し、その性質を明らかにすることは、常に基本的な重要な課題である。

この見地より、とくに種々の重金属元素を中心として、従来にはなかった配位状態を持つ新しい有機金属錯体の合成をとりあげ、重要な知見を蓄積しつつある。たとえば、3価のタリウム化合物は有機基の数の違いにより異なる性質を有することを明らかとし、とくにフェニルタリウムに特別な配位子としてクラウンエーテルを配位させると、これまで知られていなかった型の反応挙動を示し、またこれまで不可能と思われていた型の錯体が存在可能となることを明らかにしている。また、有機スズ化合物の配位子を工夫すれば、通常不安定と見なされていた

7配位化合物が容易に合成できることも明らかにしている。これらの新しい型の化合物の性質に関し、極めて重要な新知見を蓄積しつつある。

広大な未知の領域を持つ有機金属化学の研究は、科学の発展と技術の新展開に重要な貢献をできるものと期待される。

