有機金属化学 ー三日やったらやめられないー



山 本 明 夫*

Akio YAMAMOTO*

1. 若い人へのメッセージ

これまでの<u>ラウンジ</u>は大化学者の発明発見にまつわる 内容が主であった。そこに、私のような者が自分の研究 生活について書かせて頂くのは、まことにおこがましい 話である。しかし、天才と程遠い、ごく普通の能力を持っ た男が、そこそこの努力と幸運により一応の成果を挙げ ることが出来たというような話も、これからの進路につ いて不安を持っている若い人達に多少は役立つかと思 い、書かせて頂くことにした。

2. 化学の面白さが分り始めた時

私は化学が好きである。東工大の停年後も早稲田大学 に客員教授として採用されたので、好きな化学の研究を 続けさせて頂くことが出来、大変有難く思っている。

もっとも、私も最初から化学が好きだった訳ではない。 細かいことをいちいち記憶しなければならない化学の授業はあまり面白くなくて、時には落第点を貰ったこともある。化学が本当に面白くなったのは、自分で研究をするようになってからのこと、早稲田の応用化学科から東工大の大学院に進み、神原 周教授の研究室で有機チタン化合物の研究を始めてからである。

研究室に入ったとき、神原先生は三つほどのテーマを示され、その中から選ぶようにと言われた。神原先生の研究室は高分子関係の研究が中心であったが、その中にまじって有機チタン化合物の研究というテーマがあった。有機と無機の間にある化合物で、何となく面白そうだったので、それにしたのが、有機金属化合物との長いつきあいの始まりになった。

神原先生から与えられたテーマは、チタンを使ってシリコーンに匹敵するようなポリマーを作れ、というもの

だった。実は、これはいささか乱暴な注文であった。短周期の周期表なら、ケイ素もチタンも同じN族で、チタンはケイ素の真下にある。しかし、長周期の周期表では、一方は遷移元素、片方は典型元素で、互いに遙かに離れたところに位置している。もちろん性質も大違いで、有機ケイ素化合物の Si-C 結合は、熱的にも、酸素や水に対しても安定であるが、一方の Ti-C 結合は不安定で、当時単離同定された Ti-C の σ 結合を持つ化合物はフェニルチタン化合物の一例が知られていただけだった。

シリコーンと同様のポリマーを作ることを考えれば、 安定な有機基を二つ、加水分解しやすい基を二つチタン につけておいて加水分解、重縮合により Ti-O-Ti結合を 作る、という段取りになるのだが、Ti-アルキル結合が 不安定だとすれば、安定な有機基を探さなければならな い。キレート環を形成させれば、加水分解に対してかな り安定になるだろう、というので、キレート環が二つ、 アルコキシ基が二つついた化合物を合成し、これを加水 分解して次のようなポリマーを合成することを企画し た。

キレート基とアルコキシ基の両方をもつ1のような錯体は、当時論文の上では知られていなかったので、出来るかどうか不安だったが、Ti(OR)4とアセチルアセトン(acacH)のようなキレート性配位子との反応により合成することが出来た。

錯体2は当時としては珍しい5配位錯体で新しい型の 化合物であった。これに関連した研究は欧米で行われ、

^{*} 早稲田大学大学院理工学研究科客員教授,東京工業大学名誉教授()

^{*} Waseda University, School of Science and Engineering, Department of Applied Chemistry (

特許文献があったが、その構造は間違っていた。5配位 化合物はあまりない、という常識に災いされたためであろうか。最初の論文をJ. Am. Chem. Soc. に投稿し、ほとんど折返して掲載許可通知が来たとき、嬉しかったのと同時に、一応の目標を達成した思いで一種の虚脱感を味わったことを思い出す。今では日本の化学のレベルも上ったが、当時はまだ日米の間には極端な差があり、アメリカに追いつくことが出来るだろうか、などと本気で悩んだりした時代だった。

しかし考えてみれば、全体としてのレベルに差があるとしても、化学の研究は本質的には個人の問題である。似たような研究をしている外国のグループがあったとしても、そこで実際に体を動かして実験をしているのは、こちらとそう違わない年齢の研究者のはずである。能力において本質的な差があろうとは思われない。新しい事実を発見する時のうれしさと同時に、見えない競争相手に対する緊張感、その二つが我々の研究を支えるバネになっているように思う。

3. 新しい分野における研究の楽しさと悩み

取り組んでいる研究分野が新しい時には、一つ新しい 事実がみつかれば、その周辺のことはすべて新しいこと ばかりである。無人のスキー場ですべりまくるように、 のびのびと研究ができる。この頃から私には研究から離 れることが考えられなくなったようである。

一方,新しい分野での研究には,不安感と苦労が伴う。 自分の進めている方向が正しいのかどうか,目標とする ような化合物は本当に存在するのかどうか。詰め将棋な ら簡単にとけるような問題でも,本番では詰まない,と いうのは研究者がよく体験することである。

研究の方も最初から順調に進んだ訳ではない。まず、 実験を始める前に、方向を見定めるため、文献調べに時間をかけた。少しかけすぎたと思うが、自分がしようと している方向が間違っていないことを自分で納得することが必要だった。次に、原料合成にてこずってしまった。 それやこれやで、神原先生に、「山本君、どうもあまり 見込みがないようだから、テーマを変えたらどうかね」と言われたこともある。もうすこし待って下さい、とお願いしてやっと道が開けたのは、修士の2年目も半ばだった。若い時に、小さな問題でも、なんとか一人で難局を切り抜けたという経験をしたことは、ふりかえってみるとかなりの自信につながったと思う。失敗は発明の母と言われるが、失敗の連続にめげないためには並外れた強靱な精神力を必要とする。ささやかな成功でも、それが次の仕事への自信につながる。もしあの時にテーマ を変更していたら、自信喪失の思いだけが残ったろう。 その後、自分が研究指導をする立場になって、学生のテーマを途中で変えなければならない時もあるが、その学生 の適性を見極め、なるべく慎重に行うようにしてきた。 自分で難局を切り抜けたという自信を持って貰いたいためである。あの時にテーマ変更を強制されなかった神原 先生に感謝している。

チタンの有機化合物は空気中の湿気により加水分解し やすいものが多いので、湿気の入らないような条件下で 実験するのに、いろいろ苦労した。後にドイツに留学し てシュレンク管を使用する実験法を習得した時に、こん な簡単な方法をなぜあの時思いつかなかったのかと思っ たのだが、当時としてはグローブボックスを作ることし か考えつかなかった。研究費の乏しい時代であるから、 グローブボックスを自製することにし、木製の箱を大工 さんに頼んで作って貰い、卒論学生の高橋君にブリキで 内張りをして貰った。彼はブリキ屋の息子で、その位の 細工はお手のものだったのである。問題はゴム手袋で市 販品には手術用の薄手のものしかなかった。そこで神原 先生に紹介状を書いて頂き, 厚木にある衛生スキンの メーカーに特大のゴム製品を特別注文で作って貰ったも のである。苦労して作った装置で良い結果が出れば、コ タエラレナイ感じになる。この頃から、一種の「ゲーム | としての化学から抜けられなくなったようである。

4. チグラー触媒出現のインパクト

大学院修士課程の時に、Ziegler 触媒により、それまで高温高圧でなければ重合しないと考えられていたエチレンが重合するようになったというニュースが伝えられ、勃興期にあった日本の石油化学工業界は騒然となった。触媒にはチタンとアルミニウムの化合物が使われているらしい、というのを聞いて、自分のやっている分野との関連を考えて刺激を受けたことを思い出す。

Ziegler 教授のチグラー触媒発見に到る経過は Angew. Chemie に発表され、研究室の雑誌会で紹介した。トリエチルアルミニウムによるエチレンの低重合の研究において、微量のニッケルがあるとエチレンの 2 量体だけが出来るという事実を発見してから、他の遷移金属化合物の添加効果を検討し、それが新しいエチレン重合法の発見に繋がったという研究経過は、Ziegler 教授の柔軟な思考法を見事に示すものである。しかし、Ziegler の研究は、天才でなければ不可能な類の研究ではないし、当時の日本で得られないような巨大な、または高額の装置を必要とするものでもない。もしかすれば俺だって、というような気持ちさえ抱かせるような研究だった。この

ような印象も、一人の若者を生涯を通じて有機金属化学の研究へ駆り立てる要因の一つになったといえるのであろう。そして実際、有機金属化学の研究には、Ziegler程の大発見でなくとも、それなりの発見が待っていたのである。

Ziegler の発明が Natta に伝えられ、チグラー触媒は エチレンのほか、プロピレン、ブタジエン、イソプレン に対しても重合能を示すことが次次に明らかになった。 チグラー触媒は本当に画期的な素晴しい触媒だった。し かし、混合触媒系であるだけに、触媒反応機構の解明に は困難が伴った。日本でも数多くの高分子関係研究者が その研究に参加し、当時のチグラー触媒関係の学会の会 場は熱気に包まれていた。神原研究室でもチグラー触媒 の研究が行なわれたが、私自身は大学院時代はそれと直 接関係することはなかった。

学位を得てから、神原教授のもとで助教授に昇進されたばかりの池田朔次先生に助手として採用して頂き、アイソトープを使う研究をすることになった。研究手法を限定して行う研究は、その後したことはないが、この時は池田先生と相談して、アイソトープでラベルされたエチレンを作り、チグラー触媒による重合機構を研究することになった。ラベルつきエチレンを合成するための文献を調べてゆくと、炭酸バリウムからバリウムカーバイドをつくり、これと水との反応でアセチレンを発生させ、それを還元して、エチレンにするのが一番良さそうな方法だという結論に達した。しかも、重水素化アセチレンの還元剤として、均一系の
$$Cr(II)$$
水溶液を使うと $trans-C_2D_2H_2$ が、不均一系触媒では $cis-C_2D_2H_2$ が選択的に得られる。この二種類のエチレンを使って、チグラー触媒で重合させたら、立体構造の違うポリエチレンが得

られるかも知れない。そう思って始めた実験は留学のため途中迄になってしまったが、その後田中 寛助手によって引継がれ、東大の島内武彦教授、田隅三生助手(現東大教授)との協同研究により発展した。チグラー触媒によるエチレン重合では、二重結合がシスに開くという、重合機構に密接に関連する結論がこの研究からえられた。チグラー触媒では TiCl₄ と AIR₃ の反応によりアルキルチタン化合物が生成し、これが触媒の活性種となると考えられる。エチレンの重合は Ti-R 結合へのエチレンの配位、挿入を経て進行するという、後に Cossee により提案された仮説を上記の結論は支持するものであった。チタン-アルキル結合は不安定で、そのような結合

をもった化合物はポリマー材料としては不向きである。 しかし、そのため逆に、遷移金属-アルキル結合を持つ 化合物は反応性に富み、触媒として役立つということが 次第に明らかになった。

エチレンのほか、アセチレンもチグラー型触媒により 重合し、触媒の種類によりベンゼンとポリアセチレンが えられる。ベンゼン及びポリアセチレンが生成する機構 も、(式6)と同様にチタンアルキルへのアセチレンの配 位、挿入により統一的に説明できることが池田研究室に おける玉置晃弘、白川英樹(現筑波大教授)、伊藤武男氏 らの研究によりその後明らかになった。このポリアセチ レンの研究は後に白川氏の留学を契機として導電性ポリ マーの発展に結びつくことになる。

5. 外国留学. 低原子価遷移金属触媒との出会い

その頃の日本人にとって、外国留学は憧れであった。 1年あまり助手として池田研究室で研究した後、私はカリフォルニア大学 M. Calvin 教授のところに留学し、光合成の酸素発生機構のモデル研究に従事した。この間の研究は私のその後の研究に直接的には結びついていないが、Calvin 教授のような偉大な指導者について研究する機会を得たこと、感受性の強い若い時代に米国で生活する機会を得たことは私にとって大きな収獲であった。 キャルビン教授は素晴しく該博な知識を持ち、桁外れ に頭脳の回転の速い人で、何度も舌を捲く思いを味わっ た。彼が研究室に回ってきて、研究の進行状況に関する こちらの説明が一通り終ると、質問と実験の指示が雨あ られと飛んでくる。当時はいささか迷惑だと思わないで もなかったが、後に自分が指導する立場に立ってみると、 あれだけ実験の指示が出来るのは、ものすごい能力だと 思わざるを得ない。

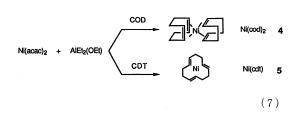
当時は、バイオ関係の研究がまさに開花しようとしている時期だった。光合成の研究で有名なキャルビン教授のところへ留学するからには、その後バイオ関係の研究に変っても面白いかな、と私は漠然と考えていた。しかし、バイオ関係の研究の複雑さと、キャルビン教授の並外れた能力を見ていると、「バイオ関係の研究で良い仕事をするには、キャルビンの頭脳が必要だが、俺はキャルビンではない。生体系に比べればずっと単純な錯体の研究の方が自分に向いているかもしれない」と考えるようになっていった。そこで、池田先生、神原先生に無理を言って、留学期間をさらに1年延長して貰い、西独ミュールハイムにあるマックスプランク石炭研究所のZiegler 教授のところへ留学することにした。

ミュールハイムでは、最初錯体の光化学反応の研究に 従事したが、しばらくはうまくいかず、あせったり、精神的に落ち込む経験をしたりした。研究にあせりは禁物、というのがその時の教訓である。時間の制約もあって途中でテーマを変更し、0価のニッケルオレフィン錯体の研究に切りかえたところ、これがうまく行って、ニッケルにノルボルネン、ジシタロペンタジエンのような歪のかかったオレフィンが3分子配位した3の型の錯体を



単離同定することができた。

その時直接指導を受けたのが、後に所長になった G. Wilke 博士である。その頃、Wilke 博士のグループではニッケルアセチルアセトナートとアルキルアルミニウム 化合物およびシクロオクタジエン(COD) またはシクロドデカトリエン(CDT) のようなリガンドの反応で 0 価のニッケル錯体 4,5 が生成することを見出していた。そして、錯体の構造を有機化学的方法で確かめると共に、このように単離された錯体が、ブタジエン等の重合触媒になるのを見出したところであった。グループ全員が自信



に満ち、意気が上っていた。

この研究は、混合触媒系から純粋な形で取り出した錯体が、ちゃんと触媒として機能することを初めて示したものとして特筆されるべきものであった。それまでの「触媒」という言葉にまつわる、なにやら神秘的な影を取り払い、空気に対して敏感な化合物を取り扱う簡単な基本的技術があれば、この種の触媒に迫る研究が可能なことを示すものであった。Wilke 博士らの研究は、バイオ研究の対極にあるもので、単純ながら美しい。Wilke の亜流にならずに、ああいうきれいな仕事をするにはどうしたらいいか。そのことを考えながら、計3年にわたる留学生活を終えて日本に帰り、助手として復職した。

6. 新たな出発、遷移金属アルキル錯体の合成

帰国後しばらくは、昔のチタン錯体の仕事の延長のような研究をしていたが、ある時触媒学会の講演会に招かれて、留学中の研究について話をしたのが縁で、当時東大の御園生晃教授の助手をしていた内田安三氏(現長岡技科大副学長)との話がまとまり、共同研究を始めることになった。

当時御園生研究室では、ニッケル、コバルト、鉄のアセチルアセトナト錯体とトリエチルアルミニウム系のチグラー型混合触媒に、2,2'-ビピリジン(bipy)、トリフェニルホスフィン(PPh₃)のようなリガンドを加えた系でブタジエンの低重合を行わせる研究をしていた。そこで似たような系で低原子価ニッケル錯体を合成する技術を習得してきた私と共同で、触媒活性を有する錯体を単離できないかどうか検討することになった。当時、御園生研究室の博士課程に在学中だった斎藤太郎氏(現東大理教授)に大岡山の資源研に来て貰い、二人で錯体の合成単離にとりかかった。

さして成算があって始めたわけではなかったが、この 共同研究を始めたことは非常に幸運であった。ほとんど 第一回の実験で結晶性の錯体がえられ、これが今迄不安 定なため存在が疑問視すらされていた遷移金属アルキル 錯体であると判明した。

これらのビピリジンの配位したニッケル, 鉄, および コバルトのエチル錯体(6,7,8)は、空気にふれれば直ち

に酸化されるが、熱的には非常に安定で、アセトンやベンゼンのような溶媒中で加熱して再結晶が出来る程であった。最初は遷移金属アルキル錯体がそんなに安定であるとは信じられない気がして、エチレン配位錯体が生成した可能性も考慮して、色々な方法で慎重に同定を行ったが、確かに鉄、ニッケル、コバルトにエチル基が結合した錯体が生成していることが分った(コバルト錯体に関しては最初に発表した構造に誤りがあり、まだ問題が残っている)。

これらの単離した遷移金属アルキル錯体は、ブタジエンに対して混合触媒系と同様の低重合活性を示し、他のビニル化合物に対しても重合活性を示した。予想外にうまく行ったこの研究により、やっと我々も世界の一線の研究者に伍して研究してゆけるという自信がついてきた。その後、東工大の停年に到るまで、遷移金属アルキル錯体の化学的挙動に関する研究は、私の研究生活を貫く縦糸となった²⁾。

7. 遷移金属錯体とオレフィンの反応

遷移金属アルキル錯体にオレフィンが配位することにより金属-アルキル結合が活性化され、チタンのような早期遷移金属では金属-アルキル間にオレフィンの挿入反応がおきて重合が進行する、というスキームは Cossee によって提案された仮説であった(式 6)。この考え方は、もし正当ならば遷移金属錯体の触媒反応全般に関係するような重要な概念を含んでいる。我々の合成したビピリジンを配位子とするニッケルおよび鉄のジエチル錯体はこの概念の正当性を検証するのに好適なモデルになるのではないかと考え、これらのジエチル錯体と各種のオレフィンの反応を調べて見ることにした。

ニッケルジエチル錯体 6 は平面型で、さらにオレフィンが配位すると 5 配位錯体を形成する。事実、アクリロニトリルのようなオレフィンはニッケルジエチル錯体に配位し、低温でのみ安定な橙色のアクリロニトリル配位錯体 9 を形成する。温度を上げてゆくと、オレフィンの配位により活性化された二つのエチルーニッケル結合は切断されると同時に二つのエチル基はカップリングしてブタンを生成し、ニッケルにオレフィンの配位した錯体10 が得られる。

この場合に、オレフィンに結合している置換基の電子 吸引性が高いほど、オレフィンとニッケルは強い π配 位錯体を形成すること, そして NiEt₂ (bipy) はオレフィ ンが強い π配位結合を形成するほど, Ni-Et 結合が活性 化され、切断されやすくなることなどが分った。これら の研究はJ. Am. Chem. Soc., に発表したため、注目を ひき、今に到るまでかなり引用頻度の高い論文になって いる。一方ビピリジンの配位した鉄のジエチル錯体の方 は、錯体7からのビピリジンの部分解離、オレフィンの π配位,鉄-エチル結合へのオレフィン挿入を経由して 反応が進み, ポリマーがえられる。自分としてはこの関 係の論文もかなり良い論文だと思っているが、日化の欧 文誌に発表したためもあってか、それ程注目をひかな かった3)。日本の学会誌のレベルを上げるため、なるべ く日本の学会誌に投稿すべきであるという考え方と, せっかくやった仕事なら有名な雑誌に投稿して、すこし でも早く、多くの人に読んで貰いたいという気持の間で いまだにゆれることが多い。

この頃の仕事は山本隆一氏(現資源研教授)の博士論文として完成された。その骨子はほとんど2年間の研究で出来上がったほど、彼の研究のスピードは早く、かつ鮮やかな仕事ぶりだった。

8. パールハーバーコンプレックスの発見

この話は、私の著書"を含め、いくつかの場所で既に述べたので簡単にふれる。アルキル錯体の合成と同じく、研究を初めた時には全く予期していなかった結果に遭遇し、草創期の有機金属研究の面白さをタップリと味わあせてくれた研究だった。

ビピリジンを配位子とする,鉄,コバルト,ニッケルのアルキル錯体の合成に成功した後,御園生研究室との協定で、コバルトフェニルホスフィン系を東工大で,鉄系を東大で研究することにした。ところが、コバルト系で思いもかけない獲物がとれてしまった。空気中で分解しやすい化合物を扱うため窒素ガス中で次の反応を行っ

たところ, "不活性ガス"として使用した窒素がコバルト に結合した錯体 11 が単離されたのである⁴。

Co(acac)₃ + AlEt₂(OEt) + PPh₃
$$\xrightarrow{N_2}$$
 CoH(N₂)(PPh₃)₃ 11 (12)

この反応の研究をしていたのは、卒業研究学生の北爪昭治氏だった。赤外スペクトル、マススペクトルの不明ピークを追跡していったところ、(式 12)の反応でえられる橙色の結晶には N_2 が含まれていることが分った。北爪君の卒業論文発表の1週間ほど前のことだった。予行演習の内容と本番の発表の中身があれ程劇的に変わってしまった例は、その後もない。後になって、この錯体のことをアメリカやドイツで、パールハーバーコンプレックスと呼んでいることを知った。山本五十六と私の名前を結びつけたのかどうか知らないが、この錯体の出現で一番驚いたのは錯体を合成していた当人である。

何か新しいことが見出される時は、不思議な位、世界のどこかで似たようなことを見出している人がいるものである。Vol'pin らはチグラー型触媒系が窒素を固定することを見出し、ロシア語で発表しているのを私はこの直前に知った。また我々のすぐ前にカナダの Allen らはルテニウム錯体に N_2 の結合した初めての例を発表している。その他、DuPont、Shell などでも我々と似たような錯体を合成していたと聞いた。

もしや, と思った触媒的窒素固定能は, 結局この系で は発見できなかった。しかし、窒素分子の結合する錯体 の例はその後続々と発見され, 今やほとんどの遷移金属 に対して N₂ の結合する錯体の例が見出されている。チ タン系では、TiCl₃を金属マグネシウムで還元すると、 気相中の N_2 が取りこまれ、 N_2 の三重結合が切断され、 窒化物型になったと思われる錯体がえられる。この錯体 は加水分解するとチタンあたり1当量のアンモニアを発 生する。この系はなかなか興味ある系なのだが、なかな かそれ以上に発展させることが出来ず、日化欧文誌に発 表したまま、研究を中断した50。最近になって、北大の 森 美和子助教授のところで、この研究を拾いあげ、含 窒素化合物の合成反応に応用する興味ある結果を得てお られる。一旦棄てた子を育てて頂いた方が現われたよう な複雑な気持ちがしないでもない。しかし、このこと は、化学の世界では、きちんと論文の形にしておけば、 いつかはそれがまた新しい研究の端緒になりうるという 一つの例と言えよう。

9. 炭酸ガスの固定

一度新しい錯体を見出したら、その錯体の反応性をなるべく徹底的に調べ、新しい反応を見出すように努める、というのが私のほぼ一貫したやり方である。その頃、「俺の行く先は錯体に聞いてくれ」という言い方をしたことがある。いかにも無責任な言い方だが、新しい錯体の反応性を調べていくうちに、大抵の場合に、それ迄思ってもいなかった方向にテーマが展開したり、当初考えてもみなかった面白いことがみつかるという経験を再三味わったため、このような言い方をするようになった。

窒素ガスがコバルトと結合することを見出した後、次に二酸化炭素の反応を試みることにした。非常に素朴な考え方であるが、遷移金属錯体が窒素のような安定な分子と反応するなら、二酸化炭素も反応するのではないか。このように考えて、種々の低原子価錯体と CO_2 の反応を行ったところ、 $CoH(N_2)$ (PPh_3)3、 RuH_2 (N_2) (PPh_3)3は CO_2 と反応し、金属-ヒドリド結合間に CO_2 が挿入して、ギ酸塩型錯体になることが分った。また、 $RCu(PR_3)$ 1型アルキル銅錯体も CO_2 と反応し、銅-アルキル結合間に CO_2 が挿入し、カルボン酸塩型錯体になることも分ったの。現在のように、 CO_2 による地球の温暖化が問題になる前のことである。 CO_2 の利用反応に関してはその後も興味をもって見ているが、錯体触媒を用いる面白い触媒反応を組み立てるには到っていない。

10. 見落した反応

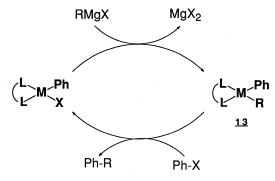
ジエチルニッケル錯体を合成した後,この錯体の反応性を研究する過程で,この錯体とクロロベンゼンの反応を研究し,次のような反応が進行することを報告した⁷¹。

$$NiEt_2(bipy) + Ph$$
—CI — (bipy) Ni Ph + Et—Et (13)

この反応の研究はプロピレンの2量化反応においてクロロベンゼンが特殊の反応促進効果を有するという事実と関連して行ったのだが、われわれはこの反応で得られた概念が、有機合成に適用範囲の広いC-Cカップリングに応用できることは考えつかなかった。(式12)の反応では、ニッケルに結合した二つの有機基がカップリングすると同時に、クロロベンゼンのC-CI結合が切断され、同時に12のようなNi-フェニル、Ni-塩素結合を持った錯体が新しく生成する。従って12をアルキルマグネシウム化合物と反応させ、ニッケルにアルキル基とフェ

ニル基の両方がついた錯体が出来れば、その錯体はさらに(式13)と同様にクロロベンゼンと反応し、アルキル基とフェニル基がカップリングする触媒反応(式14)をスキーム1のような触媒サイクルとして組み立てることが出来るはずである。

$$RMgX + Ar - X \xrightarrow{[Ni \text{ or } Pd]} R - Ar + MgX_2 \qquad (14)$$



Scheme 1 ニッケル,またはパラジウム錯体を触媒とするハロゲン化ベンゼンとグリニャール反応剤のクロスカップリング反応,Mはニッケルまたはパラジウム

この反応は京大の熊田、玉尾グループ、フランスのCorriu グループにより開発され、ニッケルやパラジウムを用いる触媒的クロスカップリング反応として非常に良く利用されている。しかし、その当時私には、錯体の反応を有機合成へ応用するという、目的意識が欠けていたため、応用の可能性を見落してしまった。その頃、向山先生にお会いした時、「山本君、あれは惜しいことをしたね」と言われたことがあった。その頃はそれ程惜しいとも思わなかったが、その後この反応の重要性を認識するにつれ、釣り落した魚が次第に大きなものに思えるようになった。ただ、パラジウムアルキルの研究に関連して、関連の反応は小沢文幸助手(現北大助教授)とかなり詳細に研究し、反応機構を明らかにした8)。

11. 巻きかえし、ポリマー合成への応用

抜かれただけではシャクなので、この反応を別の形で応用することを考えた。炭素-ハロゲン結合を切断して、C-C 結合生成反応を触媒に起させることができるなら、ジハロゲン化物を用いれば、重縮合反応によりポリマーが生成するはずである。その当時助手だった山本隆一氏のアイデアである。ベンゼン、チオフェン、ピリジン等のジハロゲン化物でためしてみると、確かにこれらの芳香環が連結したポリマーがえられた。

$$X \longrightarrow Ar \longrightarrow X + Mg \xrightarrow{[Ni \text{ or Pd}]} (\longrightarrow Ar \longrightarrow)_n + MgX_2$$
 (15)

これをヨウ素等でドープすると導電性ポリマーになる。さらに山本隆一教授の下ではポリマー電池等の開発 が試みられている。

酸化的付加反応,還元的脱離反応という,有機遷移金属錯体の最も基本的な反応を利用して,C-Cクロスカップリングの概念が生れ,それは更にポリマー合成へ応用され,電子材料の開発迄つなながった。この研究の出発点がブタジエンの低重合反応機構の研究であったことを思い起すと大きな変りようである。このような意外な方向への発展という事例は有機金属化学に限ったことではないであろうが,この分野では特に多い気がする。基礎から応用への発展の可能性を秘めた,有機金属化学という若い学問領域の特徴であろう。

12. おわりに─あせらず、たゆまず、楽しんで

私の研究室でやってきた研究の中には、この他にも色々面白いものがあった。遷移金属アルキル錯体の還元的脱離機構、トランス-シス異性化、有機化合物の C-H、C-O 結合の活性化、カルボニル化等、それぞれに熱心で有能な共同研究者の努力により興味ある結果がえられ、研究の発展経過を楽しむことができた。最近の研究の中では、ジアルキルパラジウム錯体と一酸化炭素の反応に関する研究が端緒になって見出したダブルカルボニル化反応に関する研究の経過は特に印象深いものがあるが¹⁰、与えられた紙数が尽きた。

研究者には、騎馬民族型と農耕民族型があり、散らかし屋と片付け屋がいるという。私はどうも農耕民族型らしい。他の分野が美しく見えても、自分の畠を放り出して劫掠に出掛ける気はあまり起きなかった。自分の畠に水をやり、花を愛で、多少の収獲があれば満足してきた。もっとも、それには、たまたま自分が入った有機金属化学という分野が肥沃であり、しかも比較的未開であったことによるのかも知れない。

私がこの分野で研究を始めてから30有余年。昔にくらべれば確かに有機金属化学は成熟しつつある。もうあまり面白いことが残っていないのではないか、と心配する気の早い人もいる。しかし、有機金属化学の対象とす

る金属の種類は多く、それぞれが有機基、リガンドとの 組み合せで多様な反応性を示す。まだまだ我々の知らな い面白いことが有機金属化学の分野には一杯残っている と私は確信している。これまでの、いわばゴールドラッ シュの時代とはやや違ったアプローチが必要かも知れな いが、「三日やったらやめられない」程の魅力あるテーマ は、まだまだ転がっていると思う。この分野に、更に多 くの、やる気のある若い人が参入してくることを希望し ている。

私も「生涯一書生」として、この道の研究を続けたいと 思う。

この道より我を生かす道なし

この道を行く (武者小路実篤)

(平成2年11月13日受理)

文 献

- 1) 山本明夫,「有機金属化学―基礎と応用―」裳華房 1982年; Akio Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry — Fundamental Concepts and Applications" John Wiley, 1986
- 2) この間の研究のまとめ: A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., 300, 347 (1986)

- 3) この関係の研究の総説: A. Yamamoto, S. Ikeda, Coordination Polymerization by Organotransition Metal Complexes, *Progress in Polymer Sci. Japan*, 3, 49 (1972); T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Macromol. Rev.*, 13, 197 (1978)
- A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S. Pu, S. Ikeda, Chem. Commun., 1967, 79; J. Ann. Chem. Soc., 93, 371 (1971)
- A. Yamamoto, M. Ookawa, S. Ikeda, Chem. Commun., 1969, 841; A. Yamamoto, S. Go, M. Ookawa, S. Takahashi, S. Ikeda, T. Keii, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 3110 (1972)
- L.S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 90, 3896 (1968); T. Ito, A. Yamamoto, Organic and Bio-Organic Chemistry of Carbon Dioxide, S. Inoue, N. Yamazaki, eds., Kodansha, 1981
- 7) M. Uchino, A. Yamamoto, S. Ikeda, J. Organometal. Chem., 24, C63 (1970)
- 8) F. Ozawa, A. Yamamoto ほか, Organometallics, 8, 180 (1989)
- T. Yamamoto, A. Yamamoto, Chem. Lett., 1977, 353
- 10) A. Yamamoto, F. Ozawa 他, Pure & Appl. Chem, 印刷中

本誌広告料金

表 紙 2 1頁 80,000円 表 紙 3 1頁 60,000円 表 紙 4 1頁(2色)100,000円 英文目次下 1 / 2頁 35,000円

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共 栄 通 信 社

本 社 〒 104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) **2**03-3572-3381 (代) 大阪支社 〒 530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) **2**06-362-6515 (代)