

現代の錬金術、鉄を白金に変える!?

～鉄触媒による有機合成反応～

板崎 真澄 (いたざき ますみ)



所属：理学研究科 物質分子系専攻

専門分野：有機金属化学

趣味：バドミントン、読書、ダーツ

1. はじめに

いにしへの時代から 16 世紀ごろまで鉄や水銀などの卑金属から貴金属（特に金）を生み出す錬金術（図 1）は、科学者の一番の興味の的であり、最先端の科学として盛んに研究が行われてきました。この卑金属を金に変性しようとする錬金術師の試みは、我々、現代人にしてみると徒労以外のなにものでもありません。しかし、現代の科学においては錬金術の目的の一つである「金の生成」は可能とされています。例えば、水銀の原子にガンマ線を照射すれば、原子核崩壊が起こり水銀は金に変わります。また核融合を用いて金を作ることは理論上、可能です。ただし、十分な量の金を生成するのに長い年月と膨大なエネルギーが必要であり、得られる金の対価と比べると全く採算が合いません。だから実質的な意味では「金の生成」は達成されているとは言い難いのが現状です。身近で一番現実的なのは、将棋における銀将が金将に成ることくらいでしょうか。

一般的に金以上の価値がある金属として知られている白金は、埋蔵量が極端に少なく、これまでに人類によって産出された総量は約 4000 トン（一辺が約 6 メートルの立方体）程です。この白金は指輪やネックレスなどの宝飾品のみならず、工業的には自動車の排ガスの浄化や抗ガン剤としての医薬品など多方面で利用されています。また化学の分野においても、有機合成反応における触媒（ほんの少量、添加するだけでその反応を促進させる働きをもつものこと）として白金が使用されています。例えば有機ケイ素化合物は、毒性のない環境調和型の材料として、医薬品や化粧品、建築用材に至るまで様々な分野で利用され注目を浴

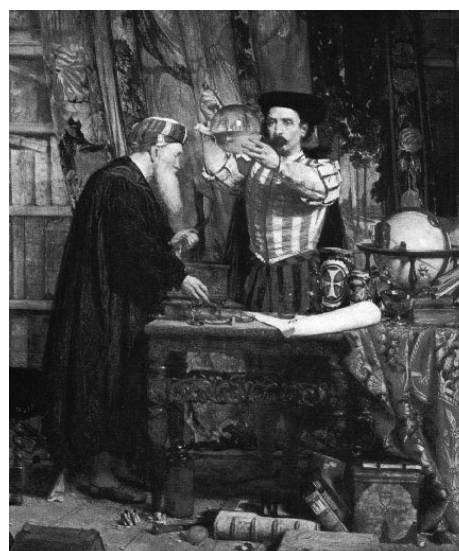


図 1. ウィリアム・ダグラス作『錬金術師』の一部

びています。しかし、この有機ケイ素化合物は天然には全く存在せず、白金などの貴金属を触媒として人工的に合成されたものです。このような有機合成反応において、年間約 10 トン（1 グラム が 4000 円程度なので 400 億円に相当する）もの白金が触媒として使用されていると言われていています。一方、鉄は地殻中にかなり多く存在する身近な金属です。例えば砂場で磁石を使えば砂鉄として簡単に手に入るくらいなので、貴金属のように枯渇の懸念もなく非常に安価（ちなみに鉄 1 トン = 1000000 グラム は、白金 1 グラム と大体同じ値段）です。これまでに、この鉄を触媒にした有機合成反応は、まだあまり知られていません。そこで、もし白金触媒と同じ働きをする鉄触媒を見つけることが出来たならば、鉄が白金に変わったのと同じことです。（実際には、鉄を白金に 変える!! のではなく、現在、世の中で用いられている白金を鉄に 替える!! ことになるのですが。）これならば実用的な『現代の錬金術』と言っても過言ではありません（図 2）。



図 2. 鉄と白金が等価！？

このような観点から、我々の研究室では複数ある研究テーマのうちの一つとして鉄錯体を触媒とした有機合成反応の開発をおこなっています。

本稿では、単なる白金触媒の代用品ではなく、鉄錯体の特長を活用した独自の有機合成反応を見出すことにも成功しましたので、最近の研究成果の中からいくつかを紹介したいと思います。

2. 鉄錯体を触媒とするアルキンのヒドロゲルミル化反応

有機ゲルマニウム化合物は、有機合成反応において有害なスズ化合物の代替品としてだけでなく、導電性材料、半導体、さらには肝臓疾患および慢性肝炎のための薬（プロパゲルマニウム）として幅広く用いられています。その一方で、同じゲルマニウム化合物でも無機ゲルマニウム化合物は、腎臓等に障害を発生させる毒でもあるのです。

さて、有用な有機ゲルマニウム化合物は、遷移金属錯体を触媒とすることで、水素-ゲルマニウム (H-Ge) 結合も持つゲルマニウム化合物と炭素-炭素の多重結合を持つ不飽和炭化水素のヒドロゲルミル化反応により合成されています。これまでに触媒として、白金を用いた場合には不飽和炭化水素の置換基 R と Ge 原子が炭素-炭素の二重結合を挟み反対側に位置する E 体の化合物が得られることがわかっていました。今回、我々は初めて鉄を触媒として用いると、不飽和炭化水素の置換基 R と Ge 原子が同じ側に位置する Z 体の化合物が得られることを見出しました（図 3）。

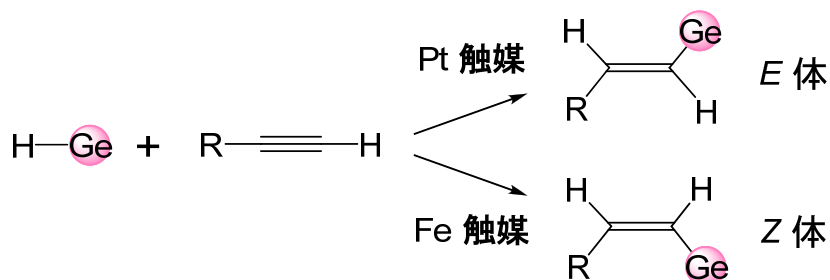


図 3. 鉄および白金触媒を用いたヒドロゲルミル化反応

この *E* 体と *Z* 体を選択的に作りわけるとは非常に重要です。なぜなら、この構造の少しの違いで時に化合物が薬にもなれば、毒にもなることがあるからです。我々が見出した鉄錯体を触媒にしたヒドロゲルミル化反応について、少し詳しく説明したいと思います。

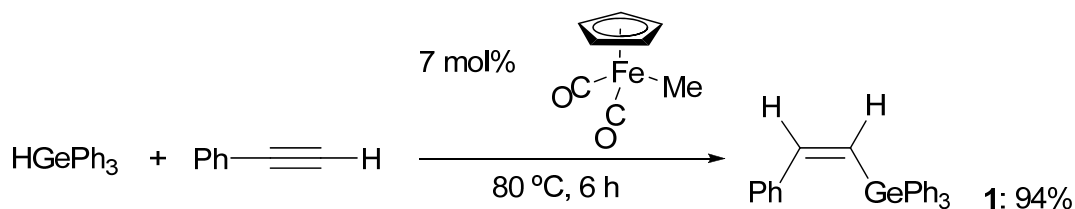


図 4. 鉄錯体を触媒とするフェニルアセチレンとトリフェニルゲルマンの反応

まず、水素-ゲルマニウム (H-Ge) 結合も持つゲルマニウム化合物としてトリフェニルゲルマンを、また炭素-炭素の三重結合を持つ不飽和炭化水素としてフェニルアセチレンを用いて、7 mol% の鉄メチル錯体を触媒に 80 °C で 6 時間反応をおこなうと、ヒドロゲルミル化が進行し、目的とする化合物 **1** が高収率で得られることがわかりました (図 4)。この鉄メチル錯体を触媒とした反応は、他の様々なゲルマニウム化合物と炭素-炭素の三重結合を持つ不飽和炭化水素の場合にも適応可能であることも見出しました。

通常、分子は非常に小さく我々の目で直接、その構造を確認することは困難です。しかし、X 線結晶構造解析と呼ばれる方法を用いることで、それが可能となります。今回、合成した化合物 **1** の X 線結晶構造解析の結果を図 5 に示しました。炭素 C1 および C2 に注目して見てみると、同じ側に水素 H1 および H2 があることがわかります。この結果から鉄触媒を用いてヒドロゲルミル化反応をおこなうと *Z* 体得られることが示されました。

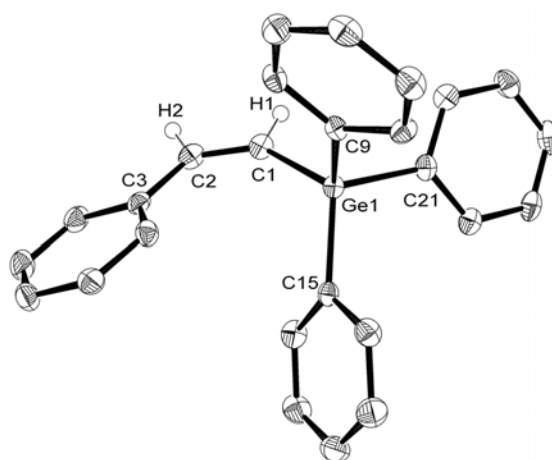


図 5. 化合物 **1** の X 線結晶構造解析の結果

次に我々は、この反応において、鉄-ゲルマニウム (Fe-Ge) 結合も持つ錯体が重要な働きをしているのではないかと考えました。そこで鉄メチル錯体とゲルマニウム化合物の反応をおこなったところ、鉄-ゲルマニウム (Fe-Ge) 結合を 2 つ持つ鉄錯体 **2**, **3** がそれぞれ得られました (図 6)。

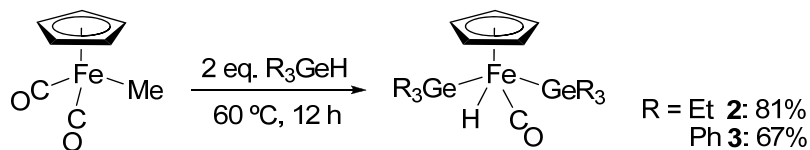


図 6. 鉄メチル錯体とゲルマニウム化合物の反応

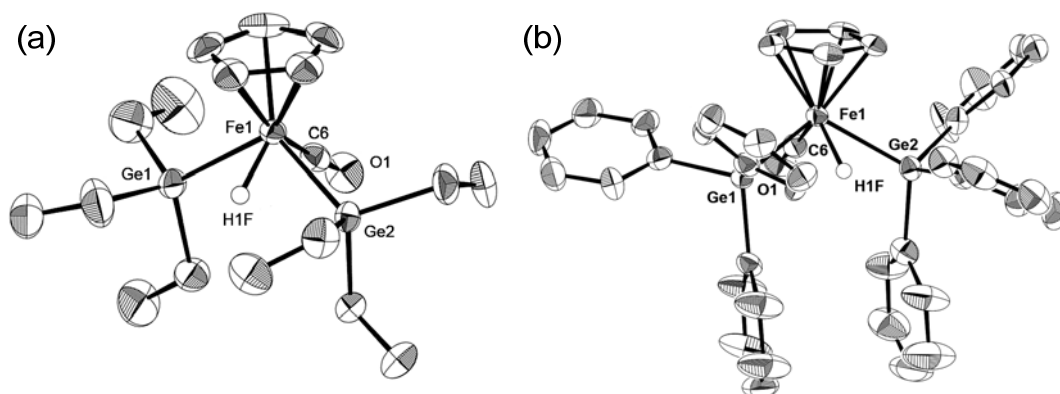


図 7. Fe-Ge 結合を 2 つもつ錯体 **2** (a) および **3** (b) の X 線結晶構造解析の結果

得られた錯体 **2**, **3** の X 線結晶構造解析をおこなった結果からも、鉄-ゲルマニウム (Fe-Ge) 結合を 2 つ持つ鉄の 4 価錯体であることがわかりました (図 7)。これまで鉄の 4 価錯体は不安定であると考えられていたため、このような錯体が安定に存在することはあまり知られていませんでした。そのため、今回の結果は鉄-ゲルマニウム結合を 2 つもつ錯体として、世界で初めての構造解析の例になります。

さらに Fe-Ge 結合をもつ錯体 **2** を触媒として用いて、ヒドロゲルミル化反応をおこなったところ、鉄メチル錯体の場合と同様に反応が進行することがわかりました (図 8)。もちろん鉄錯体を加えなければ、この反応は全く進行しません。

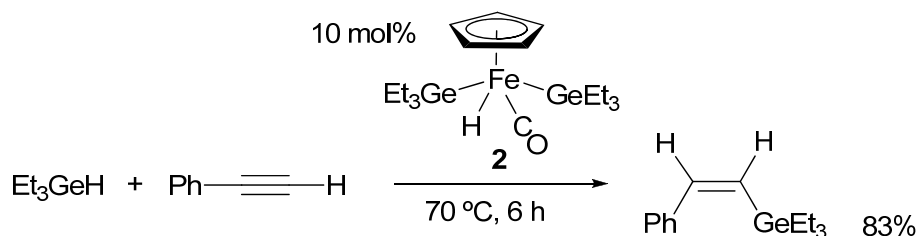


図 8. Fe-Ge 結合を 2 つもつ錯体を触媒としたヒドロゲルミル化反応

以上の結果から、鉄メチル錯体を触媒としたヒドロゲルミル化反応を考察すると、まず鉄メチル錯体とゲルマニウム化合物の反応が進行し、鉄-ゲルマニウム結合をもつ錯体が生成します。そして、その錯体が真の触媒となり、この反応を進行させていると考えています。

3. 異なる 14 族元素配位子をもつ鉄錯体の合成と反応性

近年、炭素 C と同じ 14 族元素であるケイ素 Si やゲルマニウム Ge 等のポリマー（高分子量化合物）は、次世代の材料として、その物性に期待が集まっています。ケイ素同士が結合したポリシランのケイ素-ケイ素の単結合は、炭素-炭素の単結合にはない光吸収、発光、電荷移動などの特長を有し、炭素-炭素の二重結合と類似の性質を示すことが知られています。その上、ポリシランは炭素同士が結合したポリマーよりも耐熱性に優れています。さらに紫外光

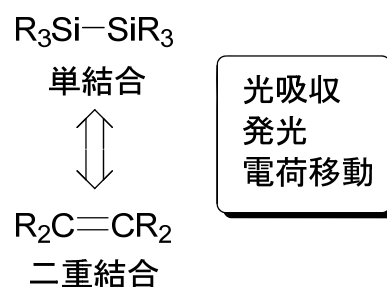


図 9. Si-Si 結合と C=C 結合

を照射することにより、ケイ素-ケイ素同士の結合が切断される光分解反応が進行するため、フォトレジストリ（光記録）材料へも応用されています。一方、ポリゲルマンの主鎖である Ge-Ge 結合は Si-Si 結合と比較して、その結合エネルギーは 13 kcal/mol ほど弱く、容易に結合が切断されることが予想され、より高感度かつ高解像度なフォトレジストリ材料となる可能性を秘めています。

この 14 族元素同士の結合の生成をおこなう方法の一つとして、遷移金属錯体を触媒とする反応があります。14 族元素を 2 つもつ遷移金属錯体から遷移金属を脱離させることにより、14 族元素同士の結合ができることとなります（図 10）。この反応を繰り返すこ

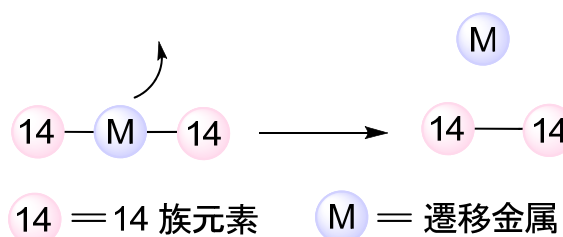


図 10. 遷移金属を用いた 14 族元素同士の結合生成

とで、目的とするポリマーが生成します。だから、そのような錯体を合成し、反応性を検討することは、非常に重要です。その中でも特に異なった 14 族元素を 2 つもつ遷移金属錯体の合成例は、ほとんど知られていないのが現状です。

先ほどの章で、Fe-Ge 結合を 2 つもつ錯体は鉄メチル錯体とゲルマニウム化合物から合成しましたが、この方法では、異なった 14 族元素配位子をもつ鉄錯体を合成することはできません。そこで、ある工夫が必要になります。以下で、異なった 14 族元素配位子をもつ鉄錯体を合成するための工夫とその錯体における段階的な配位子置換反応について説明します（図 11）。

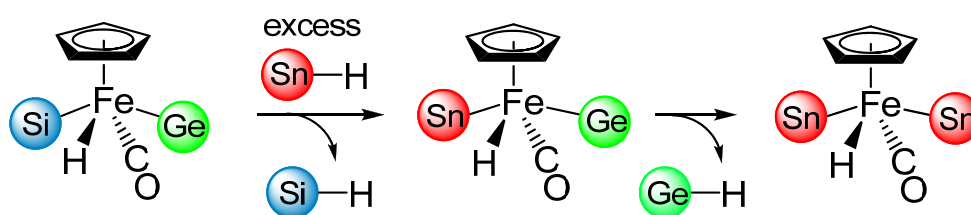


図 11. 鉄上における段階的な配位子置換反応の概念図

まず、ゲルマニウム配位子を 1 つだけもつ錯体 **4** を合成し、あとからケイ素配位子を導入します。このときに錯体 **4** の CO 配位子の 1 つを置換しやすいピリジンにしておくことも異なった 14 族元素配位子をもつ鉄錯体 **6** を合成する上で重要な点です。この反応において、逆にケイ素配位子を 1 つだけもつ錯体から出発し、ゲルマニウム配位子をあとで導入しても同じ錯体 **6** が得ら

れる気がしますが、実際は目的とする錯体のみを得ることはできません(図 12)。これは、ケイ素配位子とゲルマニウム配位子の反応性の違いによるものです。

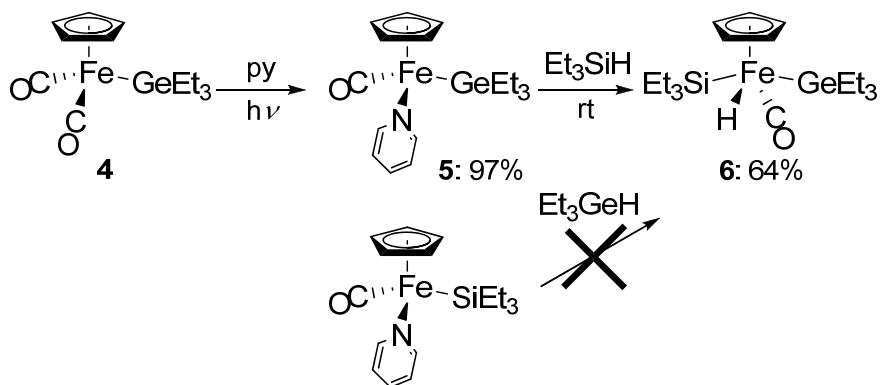


図 12. Si-Fe-Ge 結合をもつ錯体 **6** の合成

同じ方法で、スズ配位子をもつ鉄錯体に様々な 14 族元素配位子を反応させることで対応する錯体 **7-9** をそれぞれ合成することができました。今回、合成した

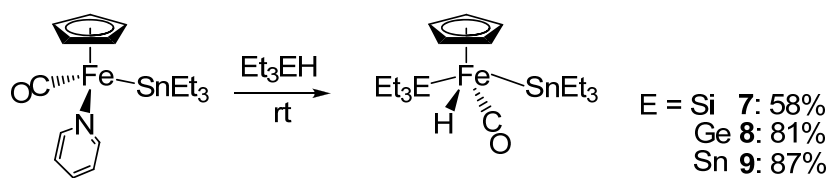


図 13. 異なった 14 族元素配位子を 2 つもつ鉄錯体の合成

錯体のうち、**6** および **8** の構造を X 線結晶構造解析により明らかにしました(図 14)。錯体 **6** では鉄にケイ素配位子およびゲルマニウム配位子が、一方、錯体 **8** ではゲルマニウム配位子およびスズ配位子が結合していることがわかります。このように異なった 14 族元素配位子をもつ鉄錯体の構造解析の例は、世界初です。

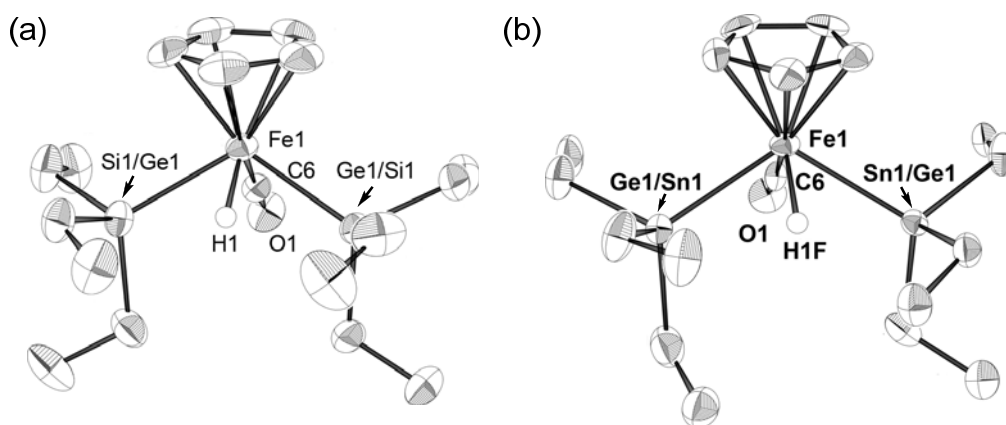


図 14. 異なる 14 族元素配位子をもつ鉄錯体 **6** (a)、**8** (b) の X 線結晶構造解析の結果

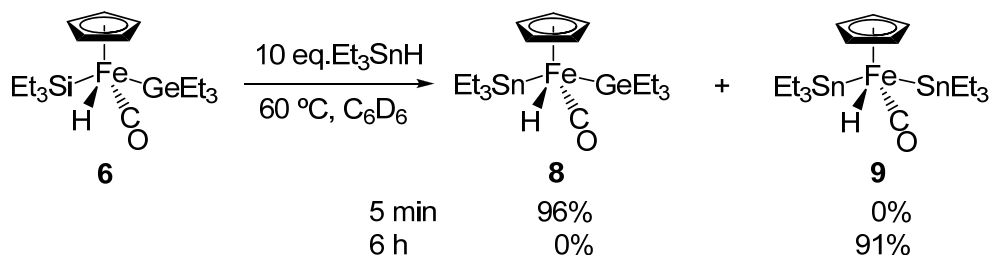


図 15. 異なる 14 族元素配位子をもつ鉄錯体の反応性

次に、これまでにない新しい錯体が合成できたので、その反応性について検討することにしました。ケイ素とゲルマニウム配位子をもつ錯体 **6** に対して、10 当量のスズ化合物 (Et_3SnH) を反応させると、5 分後には、ケイ素配位子が脱離し、スズ配位子と置換することで錯体 **8** が生成しました。このとき、もう一方のゲルマニウム配位子には全く変化は見られません。6 時間後には、残っていたゲルマニウム配位子がスズ配位子に置換され、錯体 **9** が生成していることが確認されました (図 15)。この結果より、鉄上からの 14 族配位子の脱離のしやすさは、ケイ素 \gg ゲルマニウム $>$ スズ の順であることがわかりました。これは、ケイ素およびゲルマニウム配位子をもつ錯体 **6** を合成した際に、置換しにくいゲルマニウム配位子を先に導入しておかなければならなかった事実とよく一致します。

4. 鉄錯体を触媒とするアセトニトリルの炭素-炭素結合切断反応およびそれを用いた有機合成反応の開発

シアノ基は酸化および還元反応などにより、様々な置換基へと容易に変換可能であるため、非常に有用です。しかし、このシアノ基を他の化合物に導入する方法としては、これまで猛毒であるシアン化水素や青酸カリが用いられるなど、環境、安全の両面からかなり問題が多いのが現状でした (図 16)。

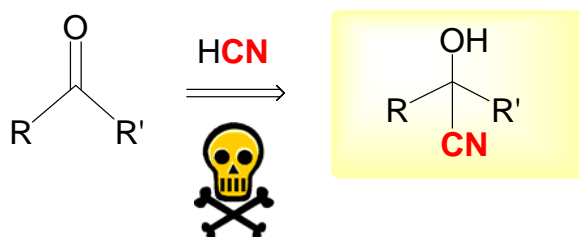


図 16. 従来のカルボニル化合物へのシアノ基の導入法

我々は、有機合成でよく溶媒として用いられているアセトニトリルとケイ素化合物を用い、鉄錯体を触媒とするとアセトニトリル中のシアノ基が有機カルボニル化合物へと導入される反応を見出しました (図 17)。この反応は、これまで問題のあったシアノ化合物をより安全に、安価な鉄錯体を用いて合成できるという特長を持っています。以下で詳しく説明していきます。

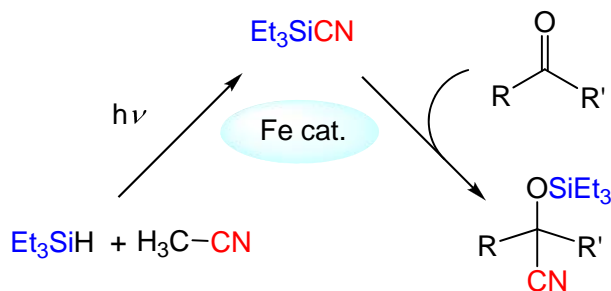


図 17. 本反応の概略図

アセトニトリル ($\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$) の $\text{C}-\text{C}$ 結合は、 $\text{C}=\text{C}$ 結合に近い結合エネルギーをもつため、非常に結合の切断が困難です。しかし、我々は鉄メチル錯体を触媒として、アセトニトリル中でトリエチルシラン (Et_3SiH) と光反応を行うことで、アセトニトリルの $\text{C}-\text{C}$ 結合切断反応が進行し、シリルシアニド (Et_3SiCN) が高収率で得られることを発見しました。これは、アセトニトリル ($\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$) の $\text{C}-\text{C}$ 結合を触媒的に切断した世界で初めての例です。

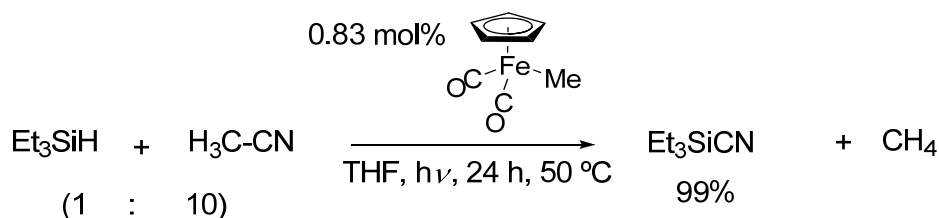


図 18. 鉄メチル錯体を触媒とするアセトニトリルの $\text{C}-\text{C}$ 結合切断反応

次に、この反応において、鉄メチル錯体とヒドロシランの反応から生成する鉄-ケイ素結合をもつ錯体が重要な役割を果たしているのではないかと考えました。そこで、まず鉄-ケイ素結合をもつ錯体 **10** の合成をおこないました。そして、錯体 **10** と $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ の反応をおこなうと、 Et_3SiCN が生成したことから、 $\text{C}-\text{C}$ 結合切断反応が確認されました (図 19)。

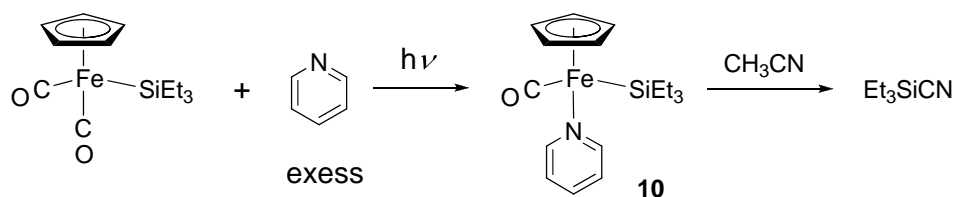


図 19. 鉄-ケイ素結合をもつ錯体 **10** の合成とアセトニトリルとの反応

さらに、この錯体 **10** を触媒として、アセトニトリルの $\text{C}-\text{C}$ 結合切断反応をおこなったところ、鉄メチル錯体と同様に効率よく反応が進行したことから、鉄-ケイ素結合をもつ錯体が反応中間体として、重要な役割を果たしていると考えられます (図 21)。

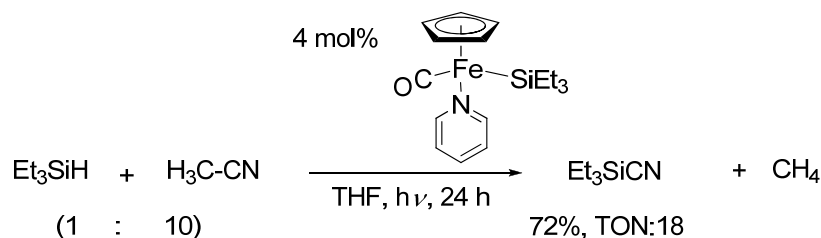


図 21. 錯体 **10** を触媒とするアセトニトリルの $\text{C}-\text{C}$ 結合切断反応

アセトニトリルの $\text{C}-\text{C}$ 結合切断反応終了後、その反応溶液に様々なアルデヒドやケトンを追加したところ、室温でシアノ基が導入された化合物が得られることがわかりました (図 22)。この結果から鉄錯体は、アセトニトリルの $\text{C}-\text{C}$ 結合切断とシアノ基を有機カルボニル化合物に導入する反応の両方を進行させられる多機能な触媒であることがわかりました。

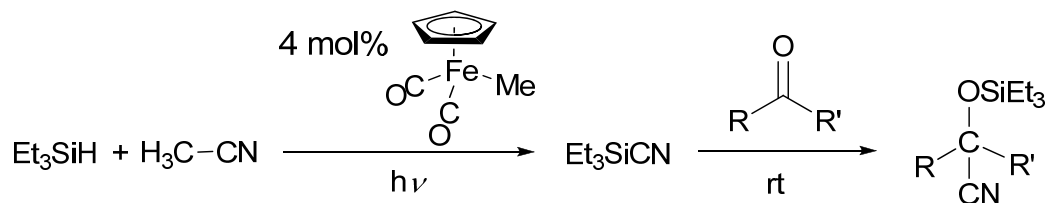


図 22. 鉄メチル錯体を触媒としたシリルシアニド合成およびシリルシアノ化反応

白金錯体は、アセトニトリルの C-C 結合切断反応の触媒として作用しません。そのため、今回、我々が見出した反応は鉄錯体に特有であると言えます。

5. まとめ

我々は単なる白金触媒の代替ではなく、鉄錯体の特長を活用した独自の有機合成反応を見出し、さらに反応中間体を錯体化学の観点から詳細に検討することに成功しました。しかし、触媒の性能面など改善の余地がまだ残されています。例えば、2章で紹介した有機ゲルマニウム化合物の合成では、白金触媒は、鉄触媒に比べて 10 分の 1 以下の量で反応が進行します（しかし、鉄 1 トン = 1000000 グラム は、白金 1 グラムと大体同じ価格ですので、十分、もとは取れます）。

今のところ、完全に 鉄 = 白金 というわけではありませんが、今後の努力により、この『錬金術』を達成する日もそう遠くないと確信しています。

6. 謝辞

本研究は、大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻錯体化学研究室にて行いました。本研究の遂行にあたり、適切な御助言を賜りました中沢 浩教授ならびに研究の遂行に尽力してくれた学生たちに感謝申し上げます。また本稿で紹介した様々な実験には、本学工作技術センターにおいて作成された特殊なガラス器具類が必要不可欠であり、スタッフの方々にこの場を借りて、厚く御礼申し上げます。