

日本化学会賞

高橋成年氏〔大阪大学教授（産業科学研究所）理学博士〕



〔業績〕 有機 10 族遷移金属化合物の機能に関する研究

(Studies on Functionality of Organometallic Compounds of Group 10 Transition Metals)

レップ反応やフェロセンの発見を端緒に有機遷移金属化学は 20 世紀後半から急速に発展した。その流れの中で高橋成年氏は、一貫して有機後周期遷移金属化合物の機能開発を目標に、新規な有機 10 族金属化合物の合成研究に取り組み、その反応性と物性の詳細な検討を通して、新規な触媒反応を開発すると同時に、機能性材料としての有機金属化合物の新しい利用面を見いだすなど、有機遷移金属化学の発展に大きく貢献した。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

1. 有機 10 族遷移金属化合物の触媒機能に関する研究

(1) パラジウム (0 価)-ホスフィン錯体の研究 高橋氏は 0 価錯体である Pd (PPh₃)₂ に着目し、その分子状酸素配位錯体や種々のオレフィン錯体などの合成に成功した。また酸素配位錯体がホスフィンやイソシアニド類の酸素化反応に触媒活性を示すこと、さらにオレフィン錯体がブタジエンやイソプレンの選択的鎖状二量化に活性を示し、特にアルコールやアミンなどの求核剤の存在下ではそれらがジエン二量体に付加する新しいタイプのジエンの二量化反応が進行することを見いだした。特に、後者の反応は産業界でも注目を集め、n-オクタノールなどの製造法として企業化されている。さらに同氏はハロゲン化アリールあるいはハロゲン化アルケニルと 1-アルキンからパラジウム錯体とハロゲン化銅の二元系触媒によるアセチレン類の新規な合成法を蘭頭健吉氏（現福井工業大学教授）と共同で開発した。この方法による末端アセチレン類の合成法は、国内外で発表された 600 編以上の論文に引用されていることから、その有用性がうかがえる。

(2) 不飽和炭化水素類の環化カルボニル化の研究 同氏は資源問題に関連した研究の重要性を認識し、一酸化炭素と不飽和炭化水素類を用いる有用物質合成法の探索を精力的に行い、金属カルボニルクラスター触媒による一酸化炭素及び水素源として水を用いるアセチレン類の環化カルボニル化反応を発見し、種々の有用複素環化合物の新規製造法を開発した。

(3) パラジウム二核錯体によるイソシアニドのらせん方向識別重合の研究 同氏は金属間共同作用が期待できる多核金属錯体の化学反応性に早くから着目し、その基本形の 1 つであるアセチレン架橋二核錯体がイソシアニド類のリビング重合に活性を示すことを見いだした。さらに、それをらせん方向選択的の重合へと発展させ、光学活性な一方向らせん構造のポリイソシアニドの合成法を確立した。

(4) 面不斉シクロペンタジエニル金属錯体の研究 同氏は面不斉が金属錯体に特徴的な不斉であることに着目し、エステル

基をもつ三置換シクロペンタジエンを使って、種々の面不斉シクロペンタジエニル遷移金属錯体の一般的合成法を確立した。さらに、これらの面不斉錯体の反応及びそれらを使った有機合成触媒反応において、面不斉が反応中心の立体制御に極めて効果的に作用することを示した。

2. 有機 10 族遷移金属化合物の物性機能に関する研究

(1) 有機金属液晶の研究 同氏は有機金属化合物の触媒機能の研究のみならず、初期の頃からその物性機能の探索にも目を向け、世界に先駆けて有機金属液晶の研究を行い、有機白金、パラジウム、金、ホウ素液晶などの合成に成功した。特に、一次元有機金属高分子が磁場や電場に応答するリオトロピック液晶を形成し、その配向方向が分子設計によって制御できること、あるいは有機ホウ素強誘電性液晶が当時世界最高の自発分極値を示すことなど有機金属液晶のいくつかの特徴を見だし、この研究分野の先駆的役割を演じた。

(2) 有機金属化合物-シクロデキストリン包接錯体の研究 同氏はフェロセンや π -アリルパラジウム錯体などの有機金属化合物がシクロデキストリン (CD) と包接錯体を形成することを見だし、有機金属化合物に対する CD の分子識別機能や形状及び立体選択的の反応容器あるいは逆相関移動触媒としての作用も見いだした。

(3) 一次元、二次元、三次元有機金属高分子錯体に関する研究 同氏は 10 族金属のハロゲン化物が銅塩触媒存在下、直接末端アセチレンと反応してアセチリド錯体を生成する反応を見だし、その反応を基本とする 10 族金属アセチリド錯体の新規かつ有用な一連の合成法を開発した。それらの反応を駆使し、骨格が 10 族金属アセチリドからなる直線状、らせん状、大環状、 dendromer など種々の特徴的な構造をもつ有機金属巨大分子の合成に成功した。中でも、分子サイズが 100 ナノに達する棒状有機金属高分子や C₆₂₇₉H₁₀₂₇₈P₃₇₈Pt₁₈₉Si₁₉₂ の分子量が 139,750 の単一分子 dendromer は、特に国内外の注目を集めた。

以上のように、高橋成年氏は有機金属化学の発展初期の時代にあつて、独創的な発想に基づく開拓的研究を展開し、有機遷移金属化学の発展の基礎となるいくつかの新規錯体触媒反応を錯体化学の立場から開発すると同時に、有機金属化合物の物性機能を探求して機能性材料としての新利用面を提示するなど常に先導的な役割を演じた。これらの業績は有機金属化学の今日の発展に大きく貢献したものであり、よって日本化学会賞に値すると認められた。