

■教育論文■

反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (8)

加部義夫^{1,2}

Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdote of Discoveries (8)

Yoshio Kabe^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan,

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Organic compounds containing carbon-metal bonds are called organometallic compounds. Such compounds have been known and studied since the 19th century and have been widely used to modify synthetic transformation in modern organic chemistry. It is considered that many educational benefits could result in the use of reaction types and discovery for undergraduates and graduate classes in organic and organometallic chemistry. Since ancient times, the history of mercury has been closely connected with that of alchemy. Greek philosophers were the initiators of the idea of the four elements : earth, air, water, and fire, which encouraged the hope of transmuting metal to gold. Greek alchemy was started in Alexandria, Egypt in the 4th century BC. When Arabian countries, China and Japan learned of Greek alchemy by Nestrians, they introduced cinnabar (HgS) and sublimate (HgCl₂) other than mercury metal. A major break through in science was the discovery of oxygen by Priestly in the late 18th century. Priestly heated the oxide of mercury (HgO) and examined the gas and thereafter, Lavoisier recognized the combustion involved in oxygen oxidation contrary to phlogiston theory. In middle of the 19th century, Frankland identified dialkylzinc as the first organometallic compound and a variety of alkyl metals involving organomercury as a highly toxic compound, which established the valence theory of chemical compounds. In the late 19th century, the Russian chemist, Kurcherov discovered mercury-catalyzed hydration of acetylene to acetaldehyde. The reaction was applied to industrial chemistry based on coal in the early 20th century. However between World Wars I and II, the main energy resource changed from coal to petroleum oil, with modern industrial processes using organometallic catalysts such as Wacker, Oxo and Ziegler-Natta methods. Finally, reaction types of organomercurials are summarized.

Keywords: mercury, alchemy, Kurcherov, acetylene, organomercurials

はじめに

現在の有機金属化学のもとになっている 1930-1960年代にかけてドイツで開発された3つの工業プロセスには(1)オキシ法、(2)Ziegler-Natta触媒重合、(3)Wacker法がある¹⁻⁶⁾。しかし有機金属化学の起源をたどると、18世紀に有機化学が確立する過程でも深くかかわってきている。一方18-19世紀初頭までのBunsenやFranklandなどの有機金属化学の歴史をアメリカ化学会のOrganometallics誌を創刊し、

長年編集長をしたSeyferthがcover essayとしてOrganometallics誌上に連載している。そのessayを参考に引用しつつ、第2次大戦後3つのプロセスが登場するまでの歴史について今は失われてしまった「水銀(Hg)の化学」を中心に解説する。

Hgの化学(1)

Hgは錬金術の元素と言っても過言ではない。そのた

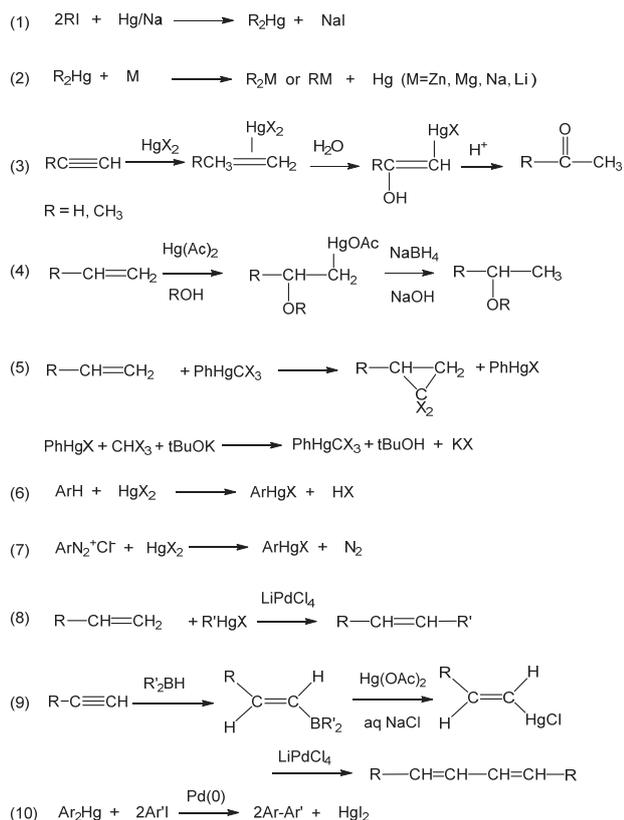


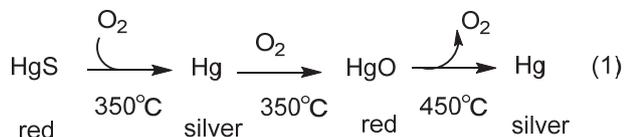
図 1. 水銀の反応. (1) Flankland の合成. (2) トランスメタル化反応. (3) アセチレンの水和反応 (R = H Kucherov 反応). (4) オキシ水銀化反応. (5) カルベノイド反応 (Seyferth). (6) 芳香族のメタル化反応. (7) Nesmeyanov 反応 (8) Hg-Pd トランスメタル化反応. (9) B-Hg トランスメタル化反応. (10) クロスカップリング.

めに錬金術についてみる。詳しくは化学史の関連書籍を参照されたいが、ここでは概略を述べる^{7, 8)}。錬金術は紀元前 4 世紀にエジプトのアレキサンドリアで勃興した。ギリシャ哲学のアリストテレスの四元素説 (火、空気、水、土) によると、あらゆる金属は他の金属へ変換することができると考えられ、これが錬金術の淵源になっている。錬金術はアレキサンドリアからサラセン (東ローマ、ビザンツ帝国)、そしてシリアとペルシャなどアラブ世界にネストリウス派のキリスト教徒により伝搬された。6 世紀に入るとインドから中国さらには日本までネストリウス派 (景教) とともに広まった。中国とインドではもっぱら「丹薬 (辰砂)」として不老不死の薬として用いられていたが、漢・唐代の歴代の皇帝が 6 人も服用して死亡したために、鉱物由来の薬剤の服用は行われなくなった^{9, 10)}。日本の奈良の大仏を塗金するための水銀の製法やアマルガム法は渡来した景教徒の宣教師によってもたらされた。一方アラビア世界の錬金術師ゲーベル (アラビア語、ジャビール、イブン、ハイ、ヤーン 8-9 世紀) は鉱物と金属は水銀と硫黄という 2 種類の前質の異なる組み合わせから生じる

二原質説を唱えた。それを理論的根拠としてヨーロッパでは後述する Newton の時代まで金属変性の試みが盛んに行こなわれることになる⁷⁾。とりわけペルシャ (アラビア) からイスラム全土に広まった錬金術は精神的な錬金術 (ヘルメス思想) を否定し、物質的な錬金術が大きく発展し医学と数学 (ゼロの利用、代数学) とともに近代化学の源流をつくった¹¹⁾。錬金術はギリシャ・ローマの古典とともに 2 つのルートで西欧に伝搬する。1 つは 12 世紀にスペインのイベリア半島経由で (12 世紀のルネサンス)、もう一つは 15-16 世紀ビザンツ帝国がオスマン帝国に滅ばされ多くのギリシャ人学者がイタリアに亡命した (イタリア) ルネサンスである¹²⁾。前者のときは西欧ではアラビア語文献からラテン語に翻訳するために大学が各地につくられ、ギリシャ、アリストテレスの四元素説がキリスト教に取り入れられた思弁的なスコラ哲学 (科学) が講じられた。後者のときは、グーテンベルグの文化 (印刷) 革命と重なり、ギリシャ以来の職人やギルドにより伝えられた技芸「アルス・メカニカ」が俗語の活版印刷で広く出版されるようになる。たとえば Agricolae の「デ・レ・メタリカ」や Biringuccio の「ピロテクニア」の鉱山学・錬金術や冶金学が知られている¹³⁾。この時代化学はまだ医学から分離されておらず、もっぱら錬金術者が薬剤を医療に提供してきた。Paracelsus はスコラ科学にもとづく医学書を否定し、自ら西欧中を放浪して薬として使える薬剤と治療法を探し歩いた (医療化学)¹³⁾。Stahl は硫黄原質に注目し金属灰から硫黄原質 (フロジストン) をとり金属が再生するというフロジストン説を提唱した⁷⁾。燃焼に関してこのフロジストン説の立場で説明したのが Priestly で、それを否定して化学革命を担ったのが Lavoisier になる。一方聖職者や知識人の間で教育された技芸「アルス・リベラル」に満足せず実験や観察にもとづいてアリストテレス以来のスコラ科学への反論をはじめた人物たちが登場し近代科学が誕生する。たとえば物理では 16-17 世紀、Copernicus、Kepler、Galileo、Newton である。Galileo の望遠鏡はレンズ職人の知識でもって作成された。化学の分野では Priestly, Lavoisier, Boyle, Dalton らである。医学では現在の外科手術は大学では教えられず外科職人が遺体保存 (ミイラ) や見世物として行っていたものを人体解剖として大学の医学に取り込んだのが Vesalius である¹⁴⁾。

水銀は赤色の丹砂 (辰砂) を仮焼することで容易に得られ、水銀鉱山でその蒸気を吸引し中毒症状になることから古くからその強い毒性が知られていた。銀色の水銀はさらに空気酸化すると酸化水銀の赤色

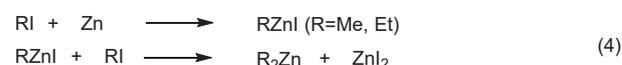
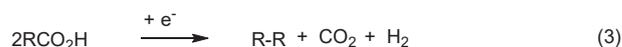
にもどり、より高温で仮焼すると再び銀色の水銀にくりかえしもどるため、復活再生、不老不死の金属とみなされたい(式1)。近代化学の発端となった Priestly と Lavoisier による酸素の発見と燃焼に



関する質量保存の法則による化学革命も酸化水銀からの酸素発生が利用されたことは注目に値する^{10, 15, 16}。丹砂や甘コウ(HgCl₂)は結膜炎の治療薬や下剤として早くから医療で使われて、15-16世紀大航海時代に新大陸から持ち込まれた梅毒の治療薬として近代 Ehrlich のサルバルサンが使われるまで利用された¹⁶。すでに16世紀西欧イギリスの Beacon は実験や観察を通して自然法則や一般原理を帰納的に導く方法論を提唱し、Boyle や Newton にその流れが及んでいる。しかし Boyle や Newton もアメリカ人の錬金術師から手ほどきされ、Newton はその錬金術師の書いた本にもっとも大きく影響されていることが化学史研究者により明らかにされている⁷。そして Boyle は「懐疑的化学者」の中で、実験によって元素原質の存在を否定し、近代的元素観を確立した⁷。Dalton により原子説が唱えられると、Newton の機械論的力学と補い合って粒子論的物質観が形成されることになる¹⁵。一方 Newton は「光学」の31ヶの疑問の中で物質的粒子論を展開するために自ら膨大な錬金術の実験を行った。そのため彼の遺髪の中からは高濃度の水銀が検出されている。経済学者 Keynes は Newton をして最後の錬金術師と呼んだ。17世紀科学革命の後に、従来の大学とは別にアカデミア(学士院)が西欧各地に設けられ、大学人・知識人が専門職業化した。イギリスでは王立科学協会設立に Boyle と Newton も参画している¹⁷⁻¹⁹。アカデミアを支えた制度が学術誌の発行と専門学会の形成である。西欧で科学革命が起きたひとつの大きな理由と考えられている。この2つの制度は東洋の学問的な伝統からはついに生まれなかった。

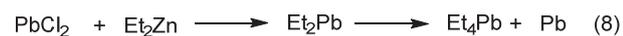
近代的元素の概念と原子説が確立されると、元素の組み合わせで生じる化合物を理解するのにスウェーデンの Berzerius は電気化学的二元論を提唱した。しかし無機化合物は理解できたが、有機化合物には適用できず一元論としてフランスの Dumas のエチレン基と置換説、ドイツの Liebig と Wohler の根(ラジカル)説、同じフランスの Laurent と Gerhard らの基型説が提唱された²⁰。このうち Liebig と Wohler そして後述する Bunsen はドイツ

に化学興隆をもたらした3本柱である。Liebig はフランスで Lavoisier が育てた Berthollet の弟子の GayLussac のところに留学し Dumas と一緒だった²¹。Wohler は Berzerius の所に留学している。この当時錬金術で金属の化合物から金属を遊離することができるように、有機化合物も有機ラジカルを遊離の状態に取り出すことができるのではないかと考えられた。1842年 Bunsen は塩化カコジルを金属亜鉛や水銀と加熱して液体物質(b.p.170°C)を得て、これがカコジルであると考えた(式2)²²⁻²⁴。当時



Bunsen の助手をしていた Kolbe もカルボン酸の水溶液の電気分解を試み、陽極から発生する気体を分析して CO₂ とともに用いられたカルボン酸からアルキルラジカル(R)を遊離できたと考えた(式3)。Bunsen の弟子のイギリスの Frankland はさらに有機ラジカルを遊離を企て、封管中でヨウ化メチルおよびエチルを亜鉛とともに加熱し得られた気体をメチル(エチル)ラジカルと主張した^{25, 26}。これらに対して Laurent と Gerhardt らは有機ラジカルは分子の一部として存在する原子団であって遊離しようとすればラジカル同志が2個ずつ結合すると主張した。当時原子と分子がまだ区別されておらず、原子量の値も研究者によって違っていた。1860年 Liebig の弟子の Kekule と Dumas の弟子の Wurtz が第1回カールスルーエ国際会議を開催した²⁷。その会議の中でイタリアの Cannizzaro が Avogadro の分子説に基づいて蒸気密度の測定から分子量が求められることを指摘した。それによって H₂、O₂、Cl₂ のような単体は2原子分子として存在し、遊離ラジカルとして考えられたカコジルやアルキルラジカルも実際は2個ずつ結合した化合物であることが明らかになった。Frankland はヨウ化アルキルに亜鉛を作用させたときに封管中に白色の結晶性物質(RZnI)と液体(R₂Zn)が生成していることに気がついた。これらの物質が空気に触れると発火し酸化亜鉛を生じ、水と反応しても酸化亜鉛と炭化水素を生成することを確かめた。最初の有機金属化合物であるジアルキル亜鉛化合物の発見である(式4)。その後 Frankland はアルキル亜鉛と種々の典型元素のハロゲン化物などとの反応を検討しアルキル金属化合物を合成した(式5-9)。このときアルキル亜鉛と同じくヨウ化アルキルと水銀ナトリウムアマルガムの直

接法で有機水銀化合物がはじめて合成された。(図 1 (1)) 有機水銀化合物は有機亜鉛化合物が熱的に安定であるけれども空气中で発火し加水分解するのに対して、熱的に不安定である以外は、空气中でも加水分解せずに取り扱えることが特徴である。しかしその毒性は甚だしく Flankland の助手がメチル水銀中毒で亡くなっている²⁸⁾。さらに有機水銀化合物は陽性な金属と容易にトランスメタル化することで別な他の有機金属化合物に変換できる(図 1 (2))。この方法で Frankland は新たな有機亜鉛化合物の合成法を見出した(図 1(2) M = Zn)。Frankland 以外の研究者も加わり、多くのアルキル金属化合物の合成がハロゲン化物との反応や金属との直接法により実現した(式 5-9)^{29, 30)}。それらアルキル金属の組



成を見るとカコジル (As) を含め種々の金属によって一定の比で結合することが示され、はじめて原子価の概念が導入された。有機ケイ素化合物も後年、Kipping により Grignard 試薬とクロロシランから合成されるより以前に、Friedel と Craft により有機亜鉛化合物から合成され、ケイ素の原子量の決定とケイ素の原子価が IV 価であることが決められた(式 6)²²⁾。すでに Kekule の弟子の Hoffman によるアミン化合物の研究や、イギリスの Williamson のアルコール・エーテル化合物の研究から窒素と酸素が III 価と II 価であることが実証されつつあった。そしてついに Kekule と Wurtz の弟子の Cooper、さらにロシアの Butlerov によって炭素の原子価が IV 価であることが明らかにされ有機化学の構造論が確立した。

Grignard 試薬が発見される以前にジメチル水銀と Mg のトランスメタル化でジアルキルマグネシウムも合成されている(図 1 (2) M = Mg)^{22, 29, 31-33)}。しかしジアルキルマグネシウムはジアルキル亜鉛化合物と同じく、空气中で発火する化合物で、とても有機合成試薬として使えるものではなかった。この点に関して Grignard は後年、Frankland が有機亜鉛化合物の合成にエーテルを溶剤として用いて調整した溶液は空气中で発火しないことに注目し、エーテルを溶媒に用いた。そして当時 Zaitsev 法として呼ばれていたヨウ化アルキルと金属亜鉛からアルキル亜鉛を反応系中で調整する方法に切り替えて Grignard

試薬の開発に成功した³¹⁾。Zaitsev はハロゲン化物の脱離のオレフィン選択性の Zaitsev 則でも知られており、前述の Butlerov の弟子にあたる。Butlerov が有機構造論を展開するのにアルコールの構造異性体を研究、Zaitsev はアルキル亜鉛を系中で調整する方法を開発し、3 級、2 級アルコールを合成した(式 10)。Zaitsev の学生が Reformatsky で α -ハロエステルから Zaitsev 法で亜鉛エノレートを生じさせ、ケトン類と反応させる Reformatsky 反応を開発した(式 11)。Zaitsev の後継者がオレフィンの付加反応の位置選択性についての Markovnikov 則で知られる Markovnikov である³⁴⁾。これら一連のロシアの研究者によって Grignard 以前の有機金属化学が大きく発展した³⁵⁻³⁷⁾。

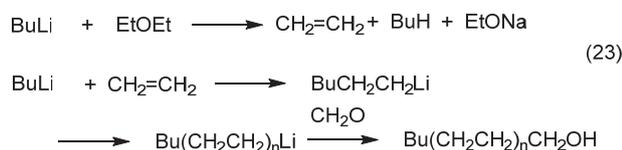


1847 年、Frankland はヨウ化エチルと金属カリウムを封管中で反応を検討したが、アルキルカリウムを確認できなかった。彼の助手の Wanklyn は同じアルカリ金属のナトリウムで試み、エーテルを溶媒として加えると反応することを確認したがエチルナトリウムではなく、当時アール錯体の概念はまだなかったが、求核性の高い亜鉛アール錯体が生成したと考えられた(式 12)^{38, 39)}。その後 Wurtz らはハロゲン化アルキルと金属ナトリウムの反応を盛んに研究した。彼は異なったハロゲン化アルキル混合物と金属ナトリウムの反応を検討して 3 種類の炭化水素が生成することから、Frankland と Kolbe のラジカルは存在せず、2 個ずつ結合することを実験的に明らかにした(式 13)。さらには Fittig がアールハロゲン化物との反応では、アルキルアール化合物が選択的に合成できることを見出し Wurtz-Fittig 反応として知られるようになった(式 14)。この方法で合



成される 2 種類さらには多置換ベンゼンの異性体の存在は Kekule のベンゼン構造を支持した。Wurtz - Fittig 反応の中間体のアルキルナトリウムはイギリスの Buckton により石油エーテル中アルキル水銀化合物と金属ナトリウムのトランスメタル化反応すると合成できることを見出された(図 1 (2) M =

ムの分解を検討した。ブチリチウムを長く、沸騰エーテル中で加熱すると高級炭化水素のアルコールが生成することに気が付いた。このアルコールの生成は Schorigin 反応でエーテルから生成するエチレンにアルキルリチウムが次々と付加したと考えられた (式 23)。実際オートクレーブ中で BuLi のエーテ

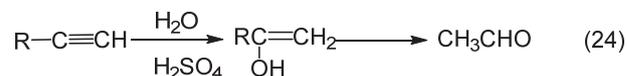


ル溶液にエチレンを圧入し、40°Cに加熱すると高級炭化水素 (炭素数約 10 ケ) のアルコールが生成した⁴²⁾。この後の Ziegler による Al の化学と Ziegler-Natta 触媒の発見のエピソードはすでにこのシリーズで紹介したので参照されたい⁴³⁾。

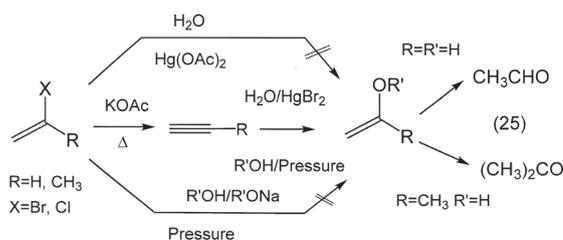
Hg の化学 (2)

次にもう一つの Hg の化学に関するエピソードについて紹介する。19 世紀 Faraday により電磁誘導の法則の発見で発電機・モーターが発明されると世の中は電気による第 2 次産業革命の時代に入る。化学分野も食塩電解、アルミニウム電解、銅の電解精錬、さらには Haber-Bosch アンモニア合成法につながる石灰窒素、電弧 (アーク) 法によるノルウェイ硝石などの窒素肥料を合成する電気・電熱化学が登場する。これらは技術史の上からイギリスの Swan や米国の Edison が白熱灯を発明し、それまで工場や大規模施設の照明に使われていたアーク灯を化学工業に転用したことによるとされ、アークの転進と呼ばれている⁴⁴⁾。アーク放電は Faraday が電解質溶液の電気分解の法則を発見後、気体放電の研究を放電管を用いたことにはじまる。19 世紀末には、放電管による陰極線の研究から X 線、放射能、電子が Rentgen、Bequerel、と Thmoson によってそれぞれ発見されて 20 世紀以降の物理学がつけられることになる。化学分野でも 1862 年 Lavoisier の後継者であるフランスの Berthollet が炭素と水素をアーク中で直接化合させアセチレンを合成した。アセチレンと水素を反応させエチレンを合成し、硫酸で水和してアルコールを合成した。またアセチレンの縮合によりベンゼン、CO₂ を還元して CO にしそれから蟻酸を合成した。この後アセチレンは尿素の合成で生氣論を否定したことで知られる Wholer によりカーバイド CaC₂ と水から合成できることが見出された。Berthollet も有機合成における重要な基本反応を発見することで「有機物を支配する化学力は無機物を支配する化学力と全然同一である」として生氣論を

完全にとどめをさした⁴⁵⁾。Berthollet はアセチレンの酸触媒水和反応の生成物に対して、エチレンと同じくビニルアルコールを考えたが、しかしプロピンの水和反応でアセトンが生成することからケトエノール互変異性でアセトアルデヒドが生成すると訂正した (式 24)。その後 Zeitsev と Linnemann は対

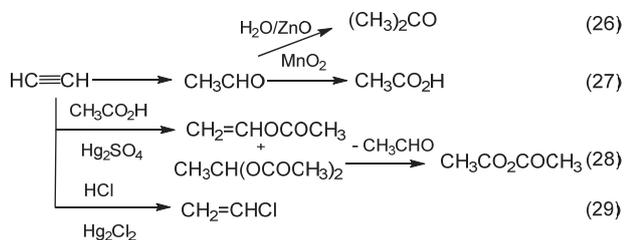


応するビニル臭化物と Hg(OAc)₂ を反応させるとアセトアルデヒドとアセトンが生成することを見出した (式 25)。ロシアの Kucherov は、ビニル臭化物の求核置換反応は起きないことから、彼らの報告に疑問をもった。脱臭化水素してアセチレンとプロピレンを生成し、次に水銀触媒でアセチレンとプロピレンが水和されてアセトアルデヒドとアセトンが生成することを見出した (Kucherov 反応, 図 1 (3))^{46, 47)}。



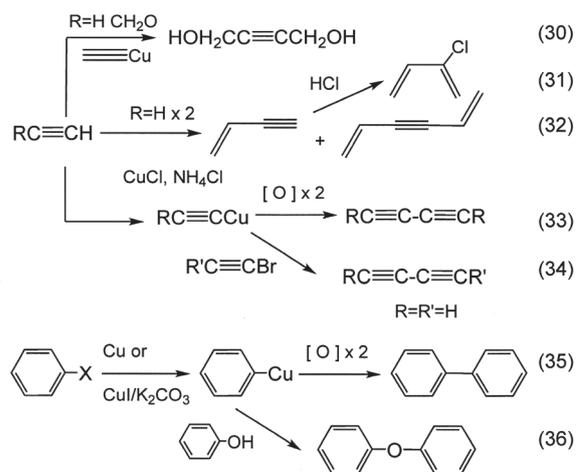
20 世紀に入り、1914 年第 1 次世界大戦前後でコークス製鉄のための石炭乾留で副生するタール工業からだけでは有機薬品をまかなうことができずカーバイドアセチレンを原料とするアセチレン工業がはじまる。すでに 1894 年にはフッ素の発見で知られているフランスの Moisson がカーバイド合成の反応式を確立し、カーバイドからの石灰窒素肥料の合成も開始された。しかし Kucherov 反応の工業化は生成するアセトアルデヒドの回収法と触媒活性維持という 2 つの問題があり 1910 年前後まで工業化は試みられなかった。アセトアルデヒド合成の工業化が 1916 年ドイツで開始されたのは過剰なアセチレン吹き込みによるアセトアルデヒドの回収法の確立によってである。水銀触媒の活性が損失するのはアセチレン水和反応の副反応のためであり、それは解決されなかった。そのために水銀がスラッジあるいは廃水中に含まれて放出され重大な水銀汚染を引き起こした。1950 年代に入って日本では水俣病が発生して公害問題を引き起こした^{45, 48)}。アセトアルデヒドからはアセトン、酢酸が合成された (式 26、27)。アセチレン系有機合成工業の多くは Kucherov 反応と同じく水銀触媒によるアセチレンへの付加反応が利用されている。レーヨン (酢酸セルロース) の原料の無水酢酸、高分子原料の酢酸ビニル、塩化ビニル

などその例である(式 28、29)。アセチレン系有機合成工業は第2次世界大戦下のドイツで最高度まで展開しいわゆるアセチレンの高圧下で反応させる Reppe 合成である⁴⁹⁾。



1928 年ごろ BASF の Reppe はビニルエーテルの合成に着手し、塩化ビニルとアルコールカリ(金属ナトリウムのアルコール溶液)を加圧缶内で反応させ、ビニルエーテルの合成を開発した(式 25)。この反応の副生成物として生じる少量のアセチレンは、反応が高温かつアルカリの存在において長時間たもつと減少することを発見し、アセチレンもアルコールと直接、接触反応する着想に到達した。かくして 1930 年アセチレンとメタノールを 20-22 気圧 160-165°C、加性アルカリを触媒とするビニルエーテルの工業的合成法(Reppe 反応)が完成された(式 25)⁴⁸⁾。発見の経緯はビニルハロゲン化物の求核置換反応は起きないとして、ハロゲン化水素の脱離で生成するアセチレンとの直接付加反応を考えた Kucherov 反応の発見とまったく同じである⁵⁰⁾。この他、高圧アセチレンとアセトン、アルデヒドを反応させるエチニル化反応、ニッケルカルボニルの金属触媒下 CO の高圧反応からアクリル酸エステルを合成するカルボニル化反応、さらにアセチレンを 3-4 分子重合させるベンゼン、シクロテトラエン(COT)の合成の特許が出願された^{45, 48-50)}。これら Reppe 合成についてはすでにこのシリーズで紹介したので参照されたい⁵¹⁾。Reppe 反応のエチニル化反応は実験室では Grignard 試薬または液体アンモニアでつくった NaNH₂ との反応(Newland 法)で生成するアセチレン Grignard またはアルカリ金属誘導体とアルデヒド、ケトンと反応させてプロパルギルアルコール誘導体を合成する反応である⁵²⁾。これに対して Reppe はホルムアルデヒドに銅アセチリドを触媒としてアセチレンを反応させてプロパルギルアルコールをさらには人工ゴムのブナの原料である 1,4-ブチンジオール合成に成功した。爆発性のアセチル金属を工業触媒に用いることに驚かされる(式 30)。末端アセチレンの銅アセチリドは酸化するとジアセチレン誘導体を与えることが 1869 年 Glaser により発見されている⁵³⁾。酸化剤として空気、アルカリ性フェリシア化カリウムなどが用いられる。爆

発性のために単離せずに末端アセチレンを塩化銅・塩化アンモニウムの存在下酸素または空気直接酸化する改良法が Salkind^{54, 55)} と Reppe や Jones⁵²⁾ により見いだされた(式 33)銅アセチリド、アリール銅などの有機銅を中間体とする反応は非対称なジアセチレン化合物の合成(Cadiot Chodkiewicz 反応 式 34)、対称ビアリール誘導体の合成(Ullman カップリング反応 式 35)や非対称ジフェニルエーテルの合成(Ullmann 縮合 式 36)へ発展した⁵⁶⁻⁶⁰⁾。Glaser カップリングの塩化銅・塩化アンモニウム試

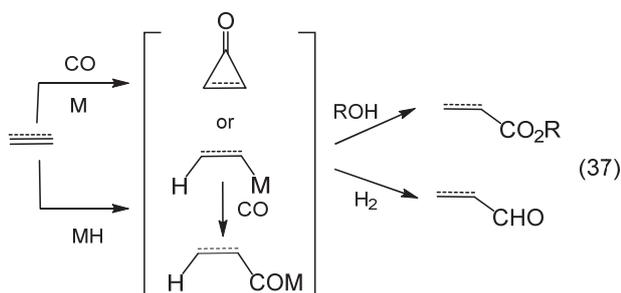


薬はこの後同じアセチレン化学の米国の研究者の名前をとって Newland 試薬と呼ばれることになる(式 32)。それはこの試薬を酸性条件下で用いるとビニルアセチレンが生成し(Straus カップリング)その副生成物のジビニルアセチレンが重合してゴムになることを Newland が見いだしたことに由来する。しかしジビニルアセチレンは空気中に長く接触すると爆発性の過酸化化物となり、合成ゴムの開発に乗り出し DuPont 社でも工場爆発に見舞われた。1928 年 Dupont 社の Carothers はビニルアセチレンに偶然に HCl が付加しクロロプレンを生成し重合して耐油性のゴムになることを発見した(式 31)^{61, 62)}。

19 世紀はじめ石油がアメリカ、ロシアそしてインドネシアで発見され、おもに灯油として利用されてきた。第1次世界大戦後、敗戦国のトルコのアラビアの石油利権が欧米の戦勝国に譲渡されて中近東の油田開発が開始された。石油(ガソリン)が工場と内燃機関・エンジン(自動車)の動力として利用されると、白熱灯の普及で需要が落ちた石油はエンジンの燃料として再び需要が増大した。石油の低沸点のガソリン留分を多く得るために石油の分解が起こるわね、そのとき副生する分解ガス(エチレン、プロピレン)を利用するために石油化学工業がはじまった。石炭アセチレンから石油エチレンへの製造法の

転換である⁴⁵⁾。Kucherov 反応にもとづくアセチレンの水銀法アセトアルデヒドの合成がエチレンからの Wacker 法^{63, 64)} アセトアルデヒド合成に変換された。Wacker 法についてはすでにこのシリーズでも紹介したので参照されたい⁶⁵⁾。その発見のきっかけは 1827 年 Zeise が見出した白金 (IV) のエチレン錯体 (Zeise 塩)^{66, 67)} の加水分解でアルデヒドが生成することにはじまる。また Reppe 反応にもとづくアセチレンのカルボニル化合物の合成が石油の分解ガスのプロピレンの酸化 (アンモ酸化、SOHAI O 法) やエチレンのコバルト触媒 Oxo 法に変換された。Oxo 法 (Rohlen 法)⁶⁸⁻⁷⁰⁾ についてもこのシリーズで紹介している⁵¹⁾。

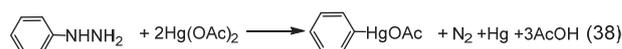
その発見のきっかけは第 2 次大戦中、石油に枯渇したドイツが石炭の液化や CO と H₂ から人工石油を合成する Fischer-Torppsch 法を開発し、その研究の中から見出された。その当時 Reppe はアセチレンのカルボニル化をシクロプロペノン中間体と求核剤との反応を提唱したが、エチレンのカルボニル化についても飽和のシクロプロパノン中間体の反応が考えられていた (式 37)。このカルボニル化の反応



がコバルトヒドリド錯体 (MH) によるヒドロメタリ化と続く挿入反応であるという反応機構を解明したのが Heck 反応で知られる Heck である⁷¹⁾。

以上 Frankland のアルキル水銀化合物の合成と Kucherov 反応の水銀触媒によるアセチレン水和反応に関する水銀の化学について見てきたが、19-20 世紀にかけているいろいろな有機水銀化合物の合成法が確立された⁷²⁻⁷⁵⁾。オレフィンと水銀塩の反応 (オキシ水銀化) も最初に研究したのも Kucherov で 1892 年である⁷⁶⁾。20 世紀に入りヒドロホウ素化で知られる Brown はオキシ水銀化で最初に生成する β ヒドロキシ水銀化合物を単離することなく NaBH₄ で還元的に脱水銀化した。生成物はオレフィンからはじめると Markovnikov 付加したアルコールでヒドロホウ素化が AntiMarkovnikov 付加なので相補的なアルコールになる (図 1(4))^{73-75, 77, 78)}。さらに 1959 年亜鉛とジヨーマタンでオレフィンがメチレン化される反応が duPont 社の研究員により発見されて

Simon-Smith 反応として知られているが、その発見からわずかに数年遅れて Seyferth らにより水銀の α-ハロアルキル誘導体からオレフィンへのカルベン移動反応が見だされた (図 1(5))^{73-75, 79)}。原料のハロアルキル水銀誘導体はトリハロメタンを塩基存在下、α-アルキル水銀ハロゲン化合物と置換反応させることで容易に得られる。Liebig の弟子で渡英し染料の合成で有名な Perkin を育てたのが Hoffman である。1843 年に Hoffman が Frankland よりも早くにアニリンの水銀化を試みているが、残念ながら N-水銀化合物であるのか C-水銀化合物あるのかどうか不明である⁸⁰⁾。一般に芳香族化合物は容易に水銀塩で直接水銀化される (図 1(6))。しかし位置選択性がない。Liebig の弟子で先生のベンゼン構造を実証した Bayer、そしてその弟子でグルコースの立体配置を決定しペプチド合成で生化学分野を開いたのが Fischer である。その Fischer がアリールヒドラジンと酢酸銀と銅触媒存在下反応させるとアリール水銀化合物を位置選択的に合成した (式 38)⁸¹⁾。中間体



にジアゾニウム塩が関与していると考えられる。この反応は後年ロシアの Nesmeyanov によりヒドラジンと酢酸銀の反応さらには芳香族ジアゾニウム塩と水銀塩の反応で高収率で芳香族水銀化合物を合成する方法に発展した (図 1(7))。このジアゾニウム塩を原料とする反応は水銀以外の種々の典型金属 (元素) にも適用でき、一般に Nesmeyanov 反応として呼ばれている⁸¹⁾。水銀化合物と Pd 金属とのトランスメタル反応は容易に起き、Heck 反応の開発やクロスカップリングにつながった (図 1(8),(10))。さらにホウ素化合物と水銀化合物のトランスメタル化の塩基添加が鈴木-宮浦クロスカップリング反応の開発 (図 1(9))につながった。これらについては次回紹介する。

おわりに

18-19 世紀の有機金属化学について今は失われてしまった「水銀 (Hg) の化学」を中心に解説した。Frankland のアルキル亜鉛の研究が原子価の概念を導き、と同時に毒性のアルキル水銀化合物も誕生させた。有機水銀化合物はその毒性にもかかわらず空気中で安定で取り扱いが容易でトランスメタル化して RLi などの合成にひろく利用された。一方 Kucherov の見出した水銀触媒によるアセチレンの水和反応が石炭からカーバイドアセチレン工業をつくった。石炭から石油へのエネルギー転換で、有機化学工業もアセチレンからエチレンへの製造法の転換が進められ、遷移金属触媒に関連した 3 つのプロセス (1) オ

キノ法、(2) Ziegler-Natta 法、(3) Wacker 法も誕生した。

文献

- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (1). 化学 33:531.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (2). 化学 33:617.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (3). 化学 33:709.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (4). 化学 33:789.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (5). 化学 33:875.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (完). 化学 33:965.
- 化学史学会編 (2019) 化学史への招待. オーム社. 東京.
- ローレンス M プリチャーペ [ヒロ・ヒライ訳] (2010) 錬金術の秘密 再現実験と歴史学から明かされた「高貴なる技」. 勁草書房, 東京.
- 安田徳太郎 (1977) 化学史のすすめ. 化学教育 25: 96-98.
- 島澤なみ子 (2005) 人類は水銀をどのように利用してきたか—科学史における水銀の役割—. 化学と教育 53: 148-150.
- 伊藤俊太郎 (2007) 近代科学の源流, 中公文庫. 中央公論新社, 東京.
- 澤井繁男 (2001) イタリアルネサンス, 講談社現代新書. 講談社, 東京.
- 山本義隆 (2003) 磁力と重力の発見 2 ルネサンス. みず書房, 東京.
- 下田 淳 (2014) 「棲み分け」の世界史. NHK ブックス. NHK 出版, 東京.
- 島尾永康 (1976) 物質理論の探求 —ニュートンからドールトンまで—. 岩波新書. 岩波書店, 東京.
- Parsons MB and Percival JB (2005) A brief history of mercury and its environmental impact. In: *Mercury: Sources, Measurements, Cycles and Effects Short Course, Vol. 34*. Parsons MB and Percival JB, eds., Mineralogical Association of Canada, Canada. pp. 1-20.
- 小山慶太 (2020) 高校世界史でわかる科学史の核心, NHK 出版新書. NHK 出版, 東京.
- 中山 茂 (2013) パラダイムと科学革命の歴史, 講談社学術文庫. 講談社, 東京.
- 佐藤満彦 (2020) ガリレオの求職活動, ニュートンの家計簿, 講談社学術文庫. 講談社, 東京.
- 化学の原典 10 (1976) 有機化学構造論. 学会出版センター, 東京.
- 小幡弥太郎 (1969) 化学のあゆみ. 化学教育 17: 398-402.
- 竹林松二 (1982) 私の化学史研究—その目的とおもしろさ—. 化学教育 30: 116-120.
- Seyferth D (2001) Cover essay: Cadet's fuming arsenical liquid and cacogyl compounds of Bunsen. *Organometallics* 20: 1488-1498.
- Thayer JS (1966) Cadet's fuming liquid an historical survey. *J. Chem. Educ.* 43: 594-595.
- Seyferth D (2001) Cover essay: Zinc alkyls, Edward Frankland, and the beginnings of main-group organometallic chemistry. *Organometallics* 20: 2940-2955.
- Thayer JS. (1969) Historical origins of organometallic chemistry part II, Edward Frankland and diethylzinc. *J. Chem. Educ.* 46: 764-765.
- 有本建男 (1997) 科学技術の体制を築いた人々, ドイツカールスルーエで開かれた第 1 回国際化学会議とケクレおよびヴッツの貢献. 情報管理 40: 716-718.
- 入口紀男 (2013) 熊本大学文書館<水俣病>研究プロジェクト. 19 世紀にロンドンで起きた有機水銀中毒症. [www.Asoshiranui.net/minamata/semin05.html].
- Seyferth D (2003) Cover essay: The rise and fall of tetraethyllead. 1. Discovery and slow development in European universities, 1853-1920. *Organometallics* 22: 2346-2357.
- Seyferth D (2003) Cover essay: The rise and fall of tetraethyllead 2. *Organometallics* 22: 5154-5178.
- Grignard V [丸山 和博, 山上佐知子 訳] (1971) 溶液中の有機マグネシウム化合物およびその酸、アルコール、炭化水素合成上の応用. 化学 26: 489-506.
- Reinold H (1950) Fifty years of the Grignard reaction. *J. Chem. Educ.* 26: 476-488.
- Seyferth D (2009) Cover Essay: The Grignard reagents. *Organometallics* 28: 1598-1605.
- Beletsukaya IP and Nenajdenko VG (2019) Towards the 150th anniversary of the Markovnikov rule. *Angew. Chem.* 131: 4828-4839.
- Lewis DE (1994) The university of Kazan-Provincial cradle of Russian Organic Chemistry Part II: Aleksandr Zaitsev and his student. *J. Chem. Educ.* 71: 93-97.
- Meyer K and Brauschweig H (2018) Organometallic chemistry in Europe. *Organometallics* 37: 625-627.
- Carreira EM, Nenajduenko VG, Miller PJ, Chirik PJ and Meyer K (2020) From Russia, with chemistry. *Org. Lett.* 22: 765-767.
- Seyferth D (2006) Cover essay: Alkyl and aryl derivatives of the alkali metals: Useful synthetic reagents as strong bases and potent nucleophiles. 1. Conversion of organic halides to organoalkali-metal compounds. *Organometallics* 25: 2-24.
- Seyferth D. (2009) Cover essay: Alkyl and aryl derivatives of the alkali metals: Strong bases and reactive nucleophiles. 2. Wilhelm Schlenk's organoalkali-metal chemistry. The metal displacement and the transmetalation reactions. Metalation of weakly acidic hydrocarbons. Superbases. *Organometallics* 28: 2-33.
- Tidwell TT (2001) Wilhelm Schlenk: The man behind the flask. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40: 331-337.
- Ziegler K (1968) A forty year's stroll through the realms of organometallic chemistry. *Adv. Organomet. Chem.* 6: 1-17.
- 大塚齊之助 (1959) オレフィン類の重合—Ziegler の研究. 化学の領域 13: 137-145.
- 加部義夫 (2018) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (5). *Sci. J. Kanagawa Univ.* 29: 113-119.
- 大谷杉郎 (1963) 新工業化学概論. 裳華房, 東京.
- 加藤邦興 (1980) 化学の技術史. オーム社, 東京.
- Rulev AY and Ponomarev DA (2019) Mikhael Kucherov; The experiment confirmed my hypothesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58: 7914-7920.
- 竹林松二 (1988) アセチレンの水と反応—その発見と解明の過程. 化学史研究 1: 8-12.
- 高橋武雄 (1973) 化学工業史. 産業図書, 東京.
- Reppe W. [吉河清、山本一美 訳] (1955) レッペ反応とその工業化. 丸善株式会社, 東京.
- Trotus I-T, Zimmermann T and Schüth F (2014) Catalytic reactions of acetylene: A feedstock for the chemical industry revisited. *Chem. Rev.* 114: 1761-1782.

- 51) 加部義夫 (2018) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (4). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **29**: 107-111.
- 52) 中川正澄 (1961) アセチレン系化合物の反応. *有機合成化学協会誌* **19**:2-19.
- 53) Siemesen P, Livingston RC and Diedrich F (2000) Acetylenic coupling: Powerful tool in molecular construction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**: 2632-2657.
- 54) 国近三吾, 岡伸三郎 (1958) アセチレン化合物の酸化2分子縮合. *工業化学雑誌* **61**: 13-16.
- 55) 国近三吾, 鈴木仁美 (1964) 酸化的カップリング. *有機合成化学* **22**: 91-104.
- 56) 伊藤賢一 (2014) 「銅の化学」と有機合成における利用. *化学と教育* **62**: 84-87
- 57) Shidhu KS and Anikumar G (2014) Recent advances and application of Glaser coupling employing greener protocols. *RSC Adv.* **4**: 27867-27887.
- 58) Sindhu KS, Thankachan AP, Sajitha PS and Anikumar G (2015) Recent developments and applications of the Cadiot-Chodkiewicz reaction. *Org. Biomol. Chem.* **13**: 6891-6905.
- 59) Sperotto E, van Klink GPM, von Koten G and de Vries JG (2010) The mechanism of the modified Ullman reaction. *Dalton Trans.* **37**: 66-71.
- 60) Monnier F and Taillefer M (2009) Catalytic C-C, C-N and C-O Ullmann-type coupling reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**: 6954-6971.
- 61) 高橋武雄 (1952) 化学工業における難問題解決法. *生産研究* **4**: 479-6482.
- 62) 古川淳二 (1989) 合成ゴム・その歴史と将来. *日本ゴム協会誌* **62**: 193-203.
- 63) Reinhard J (2009) A acetaldehyde from ethylene-A retrospective on the discovery of the Wacker process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**: 9034-9037.
- 64) 安藤能久 (1962) ヘキストワッカー法について. *有機合成化学* **20**: 1033-1044.
- 65) 加部義夫 (2019) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (6). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **30**: 111-118.
- 66) Thayer JS (1969) Historical origins of organometallic chemistry part I. Zeise's salt. *J. Chem. Educ.* **46**: 442-443.
- 67) Seyferth D (2001) Cover essay: $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$, the anion of Zeise's salt, $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$. *Organometallics* **20**: 2-6.
- 68) Cornils B, Herrmann WA and Rasch M (1994) Otto Rolén, Pioneer in industrial homogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**: 2144-2163.
- 69) 二階堂行徳 (1955) オキシ反応の理論とその発展経緯に就いて. *有機合成化学協会誌* **13**: 341-351.
- 70) 久野賢治郎 (1977) オキシ反応技術の進歩. *有機合成化学協会誌* **35**: 683-688.
- 71) Heck R (1969) Addition of transition metal compounds. *Acc. Chem. Res.* **2**: 10-16.
- 72) Makorova LG [阪東憲一郎他 訳] (1974) 有機金属化合物の反応 II. 講談社, 東京.
- 73) Larock LG (1978) Organomercury compounds in organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **17**: 27-37.
- 74) Larock LG (1982) Organomercury in organic synthesis. *Tetrahedron* **38**: 1713-1754.
- 75) 上村 栄 (1978) 元素の特性と有機合成 水銀、タリウムと有機合成. *化学* **34**: 786-792.
- 76) Larock RC (1986) *Sovomercuration/Demercuration Reaction in Organic Synthesis*. Springer, Berlin.
- 77) 市川克彦 (1963) 水銀塩-オレフィン付加化合物の化学. *工業化学雑誌* **66**: 1037-1041.
- 78) 稲本直樹 (1963) 有機水銀化合物の反応 *有機合成化学*. **26**: 551-562.
- 79) Eisch JJ [桜井英樹 訳] (1969) *有機金属化合物の化学*. 廣川書店, 東京.
- 80) 飛田満彦 (1964) 芳香族の水銀化反応. *有機合成化学* **22**: 339-356.
- 81) 近畿化学工業会 有機金属化学部会編集 (1961) *有機金属の化学と応用*. 朝倉書店, 東京.