

大阪市立大学名誉教授 菌頭 健吉氏

Kenkichi Sonogashira

(業績)「遷移金属アセチリド錯体の研究と

共役アセチレン合成触媒の開発」



金属触媒を用いる有機合成反応は天然物をはじめ医薬、農薬から機能性材料まで幅広い分野で利用されている。さらに近年数多くの新合成反応が開発され、今後の発展が期待されている分野である。中でも有機典型元素反応剤と有機ハロゲン化合物等の求電子剤との反応に遷移金属錯体触媒を利用するクロスカップリング反応の進歩は著しい。菌頭健吉氏は共役アセチレン化合物の有用性に着目し、遷移金属アセチリド錯体の基礎研究で得られた知見を基に、末端アセチレンと有機ハロゲン化合物との直接の反応による共役アセチレン化合物合成の実用的で汎用的な触媒反応：菌頭・萩原反応を開発している。

## 1. 遷移金属アセチリド錯体と可溶性遷移金属アセチリドポリマーの研究

有機金属化学の基本である金属-炭素結合の安定性や反応性の系統的研究の一環として、Pt, Pd, Niの平面四配位型アセチリド錯体  $L_2M(C\equiv CR)_2$  {M = Pt, Pd, Ni; L = PR'<sub>3</sub>, AsR'<sub>3</sub>, SbR'<sub>3</sub>} を合成した。また共役アセチレンで架橋したオリゴマー錯体の研究に遷移金属アセチリド錯体が特異な金属配位子電荷移動を示すことや、アミン溶媒中銅触媒によるアセチレン水素と金属塩化物の直接反応による簡便高収率のアセチリド合成法を開発した。さらに配位子の選択により可溶性剛直直線状白金アセチリドポリマーの合成にも成功している。これらの成果は最近の白金アセチリド光物理学発展の基礎となり、単体やポリマーは三次元光変換材料、EL材料や太陽電池材料への応用研究に利用されている。

## 2. 菌頭・萩原反応の開発

銅/アミン触媒によるアセチリド錯体合成で得られた知見から、クロスカップリングによるアセチレン

誘導体の合成には典型元素反応剤は不要であること、さらに合成的に有利なアセチレン水素の利用が可能であることが明らかになった。その結果、アミン存在下 Pd/Cu 触媒による末端アセチレンとアレーンまたはヨードアルケンからの共役アセチレンの合成法：いわゆる菌頭・萩原反応が開発された。

エンインやアリールアセチレンのような共役アセチレンは有機化学工業の中間体医薬農薬や天然物合成の合成ブロックの合成に利用され、また二官能性基質を用いて重縮合反応を行いポリフェニレンエチニレン (PPE) を始め電子および光学材料など広範囲な分野で多用されている。1975年の発見以来、反応条件や配位子が改良され、金や鉄などの金属にも拡張され、これらの反応は菌頭型反応ともよばれている。

また、我が国の有機金属化学の黎明期から先駆的研究成果を上げ、さらに学会活動を通じて、この分野の発展に貢献している。

以上述べたように同氏は、有機金属化学、有機合成化学、高分子化学において、新領域開拓の基礎となる萌芽的かつ啓蒙的研究をしている。

よって、菌頭健吉氏は有機合成化学協会特別賞を受けるに相応しいと認め、ここに選定した次第である。

### [略歴]

昭和36年 大阪大学大学院理学研究科  
博士課程修了  
現在 大阪市立大学名誉教授