



キーワード解説

クロスカップリング反応

クロスカップリング反応は炭素-炭素結合形成反応のひとつであり、医薬品や電子材料分野を中心に産業用途でも幅広く利用されている反応である。なかでも、パラジウムを触媒金属に用いて、炭素-ハロゲン結合をもつ有機ハロゲン化合物と、炭素-金属結合をもつ有機金属化合物などを繋げる手法は、従来困難であったビアリール化合物の合成を容易にした。本反応の創出により、2010年にノーベル化学賞を北海道大学の鈴木章名誉教授、米パデュー大学の根岸英一特別教授、米デラウェア大学のリチャード・ヘック名誉教授が受賞した。特に鈴木章名誉教授らが創出した「鈴木-宮浦クロスカップリング反応」はアリールハライドとボロン酸化合物を用いて、簡便にビアリール化合物を構築することができる(下図)。

クロスカップリング反応でよく用いられるアリールハライドのハロゲン部位(下図、X)は、ヨウ素(I) > 臭素(Br) > 塩素(Cl)の順に反応性が高いが、塩素(Cl)を有するアリールハライド(アリールクロリド)が最も安価なことから、アリールクロリドを用いた研究も盛んである。また、触媒に多用されるパラジウム(Pd)は、その希少性のため高価であることから、代替金属を触媒に使用する研究も盛んであり、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)などを用いた触媒も数多く開発されている。



ニッケル触媒

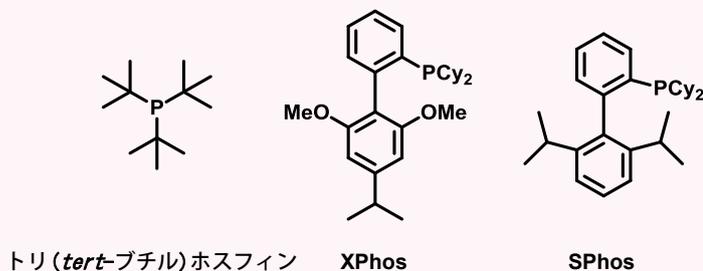
主にクロスカップリング反応の触媒に使用されるパラジウムは希少金属(レアメタル)の1つであり、地殻内存在量が非常に小さい。一方、パラジウムと同属の第10属元素であるニッケルは、パラジウムに比べると10,000-100,000倍も存在量が多いと言われており、価格もパラジウムの1/5-1/10程度である。そのため、近年パラジウムの代替触媒として活発に研究されている。

配位子

触媒の中心金属と結合している化合物であり、中心金属の電子密度や金属周りの立体障害に影響を与える。電子密度や立体障害は触媒の活性(効率)に大きく影響し、中心金属が同じでも配位子を変えることで、触媒の性能に大きな差が出る。

今回のテーマであるクロスカップリング反応においては、中心金属への電子供与性が大きく、立体障害が大きい配位子を用いた際に良い結果が出やすい。代表的な配位子として、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィンやマサチューセッツ工科大学 ステファン・バックワルド教授らが開発したXPhos, SPhosなどのビアリールモノホスフィン配位子といった有機リン系配位子が挙げられる(下図)。

【主な配位子】



※無断転載および複製を禁じます。