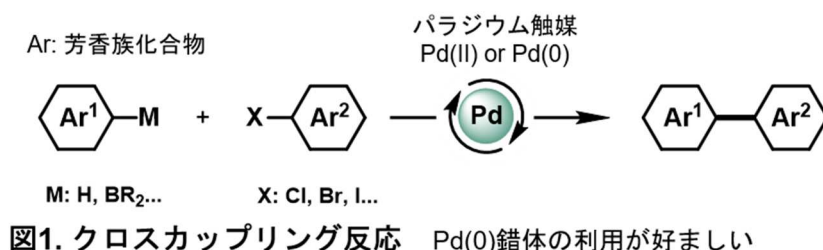


安定性と触媒活性を兼ね備えた Pd(0)錯体

炭素-炭素結合を構築するクロスカップリング反応は、医薬品や有機電子材料など様々な分野で重要な有機分子を合成するための最も重要な反応のひとつです。クロスカップリング反応には遷移金属触媒が利用されており、その中でもパラジウム錯体は優れた触媒機能を示すことが明らかとなっており、世界中で精力的に研究されています。



パラジウム錯体には、酸化数が2の錯体と0の錯体があり、どちらも広く利用されています。特に、クロスカップリング反応を用いて精密な有機分子を合成するためには、酸化数が0のパラジウム錯体 (Pd(0)錯体)を利用することが好ましいです。Pd(0)錯体を用いると、Pd(II)錯体で起こる副反応が起こらないので、より精密な有機合成を達成することができます。しかし、Pd(0)錯体は空気下ですぐに分解してしまう致命的な欠点を持ちます。空気下でも安定なPd(0)錯体はいくつか開発されているものの、触媒としての能力が低下してしまいます。これは、「安定性」と「反応性」が相反する性質のためです。

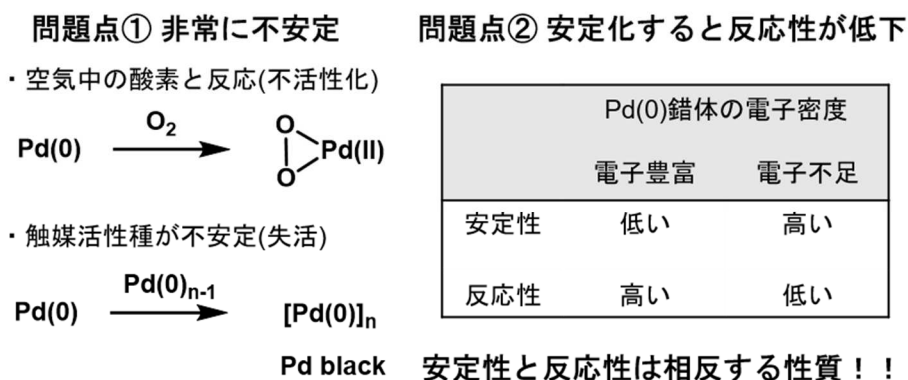


図2. Pd(0)錯体の抱える問題点

本研究では、異なる役割をする配位子をPd(0)錯体に導入することで、空気に安定で高い反応性を有するPd(0)錯体の合成に成功しました。電子求引性基であるトリフルオロメチル基を多数有する配位子はPd(0)錯体を安定にします。かさ高いシクロヘキシル基を有する配位子はPd(0)錯体の反応性を向上させます。このPd(0)錯体を、クロスカップリング反応に用いるとき、すなわち溶液に溶解させたときには安定化させる配位子がPdから外れます。これによって反応中は安定化による悪影響(反応性の低下)を回避できます。反応性を向上させる配位子は、Pdに強く配位しているので反応の途中で外れずに、Pd(0)錯体の

高い反応性を保持することができます。

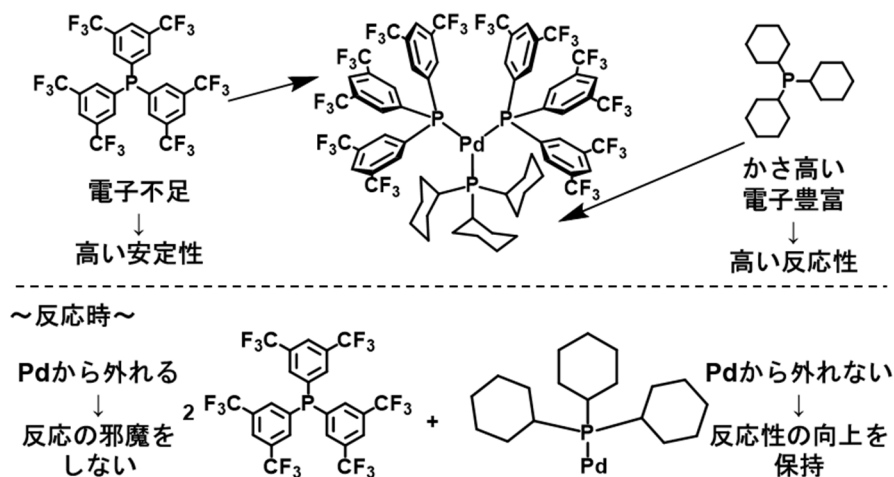


図3. 安定で高い反応性を有するPd(0)錯体の設計
異なる役割をする配位子を利用することでPd(0)錯体の性質を制御

この新規 Pd(0)錯体は、空气中で分解しない高い安定性を有していました。実際にクロスカップリング反応のひとつである直接アリール化反応にこの錯体を用いると、少ない添加量で他の Pd(0)錯体よりも高い反応性を示しました。これらの結果は、異なる役割の配位子を適切に組み合わせることにより、時と場合によって特性を変化させることのできる本錯体独自の性能を示しています。この新しい設計指針により、触媒化学に大きな刺激をもたらすことが期待されます。

