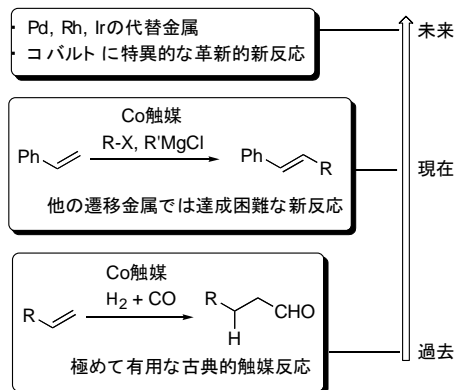


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-7. 9族元素化学
小項目	10-7-1. Co

概要（200字以内）

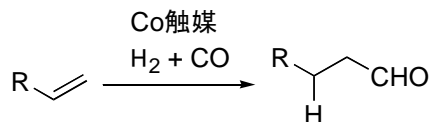
コバルトを量論量利用する反応は一部の例外を除いてあまり利用されていない。触媒反応としては、ヒドロホルミル化、アルキンの形式的[2+2+2]芳香環化反応などが有用である。近年ではハロゲン化アルキルを基質とする交差カップリング反応や溝呂木—ヘック型反応など、従来の遷移金属触媒反応には無い形式の反応が多数見だされている。今後コバルト触媒特有の反応の開発と超希少元素代替元素としての利用が見込まれる。



現状と最前線

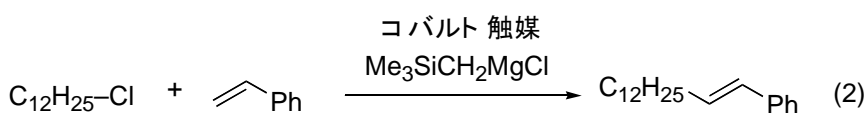
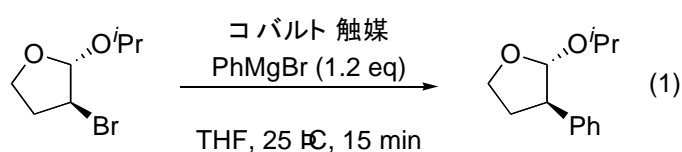
コバルトを量論量利用する反応として、コバルトアルキン錯体の形成とその利用（アルキンの保護基、Nicholas 反応、古典的 Pauson-Khand 反応）、アルキルコバラミンを利用したが挙げられる。しかしながら、一部の例外を除いて、高価なコバルトを量論量利用する反応は現在ほとんど利用されていない。

触媒反応としては、アルケンのヒドロホルミル化反応がアルデヒドの合成法として古典的かつ極めて重要な反応である。かつては工業的なヒドロホルミル化はコバルト触媒を用いて行われていたが、現在はロジウム触媒を利用する反応系が確立されている。今後ロジウム資源の枯渇により、再度コバルトが注目される可能性が高い。



その他の有用な触媒反応としては、アルケンのシリルホルミル化、アルキンの形式的[2+2+2]芳香環化反応、触媒的 Pauson-Khand 反応などがあり、それぞれ有機合成上極めて有用な反応である。今後も引き続き利用されていくものと考えられる。触媒活性の向上が今後の課題である。

ごく最近、コバルト触媒がハロゲン化アルキルを基質とする反応に極めて効果的に働くことが報告され、従来のパラジウムやニッケル触媒によるハロゲン化アリールならびにアルケニルを基質とする反応とは相補的な役割を果たすことが明らかとなった（参考文献）。例えばハロゲン化アルキルとグリニャール反応剤の立体選択的交差カップリング反応（式1）やハロゲン化アルキルとスチレンの溝呂木—ヘック型反応（式2）が挙げられる。またコバルト触媒による交差カップリング反応は従来のパラジウムやニッケル触媒の系と反応機構が異なることを利用して、生物活性物質の短工程合成も達成されている。コバルトの触媒特性については研究例が少なく未だ未解明な部分が多い。今後実験化学的ならびに理論化学的アプローチにより、コバルト触媒に特徴的な反応が数多く見いだされると考えられる。



（参考文献）

“New Synthetic Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes” Hideki Yorimitsu and Koichiro Oshima, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 441–449.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題：コバルト触媒による自在交差カップリングの開発、特にハロゲン化アルキルを基質とする実践的反応の開発。コバルト触媒による革新的反応の発見と開発。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：ロジウム、イリジウムの枯渇に対応する化学。コバルト触媒の反応に対する大規模理論計算による反応機構解明とその実験化学へのフィードバック、これによるコバルト触媒の高活性化と使用量の大幅削減。

キーワード

交差カップリング反応、ロジウムおよびイリジウム代替金属、ヒドロホルミル化

（執筆者： 依光 英樹 ）