

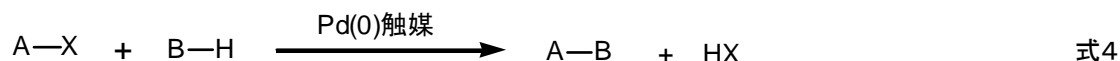
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-8. 10 族元素化学
小項目	10-8-2. Pd

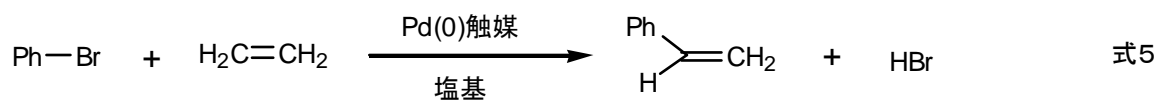
概要（200字以内）	
<p>パラジウムを活用する有機合成の研究は1950年代末にPdCl₂とCuCl₂を触媒とするWacker プロセスなどの酸化反応が誕生したのに始まり、その後Pd(0)錯体による多様な均一系の触媒的合成反応が発見され、飛躍的に発展し有機合成に革新をもたらした。パラジウムはとりわけ炭素-炭素結合生成反応の触媒として優れ、実験室及び工業的に利用される多くの金属の中で最も用途の広い重要な金属である。</p>	<p style="text-align: center;">目次</p> <p style="text-align: center;">パラジウム化合物を用いる有機合成</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. パラジウムは有機合成に最も有用な金属である。 2. パラジウムにはPd(0)錯体とPd(II)化合物があり、それぞれ特異な触媒反応を進行させる。 3. パラジウム触媒反応は実験室だけでなく、工業プロセスにも広く活用されている。
現状と最前線	
<p>有機合成に利用されるパラジウム化合物にはPd(II)化合物とPd(0)錯体とがあり、各々機構的に異なる独自の触媒反応を進行させる。</p> <p>Pd(II)化合物は式1で示すように特殊な酸化剤(脱水素剤)として働き、Pd(II)は反応後Pd(0)に還元されるのでそのままでは量論反応である。しかし反応条件を選びCuCl₂のような酸化剤を共触媒に用い、最終的には酸素による酸化反応で、式2のようにPd(0)をPd(II)に酸化できるので触媒サイクルが成立する。</p> $A-H + B-H + PdX_2 \longrightarrow A-B + 2HX + Pd(0) \quad \text{式1}$ $Pd(0) + 2HX + 1/2 O_2 \xrightarrow{CuCl_2} PdX_2 + H_2O \quad \text{式2}$ <p>PdCl₂とCuCl₂を触媒とするエチレンからアセトアルデヒドを製造するWacker プロセス(3)や、Pd(OAc)₂による酢酸ビニルの製造がその例である。</p> $H_2C=CH_2 + 1/2 O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3CHO + H_2O \quad \text{式3}$	

さらに Pd(II) による酸化反応には、アルケンやアルキンの酸化的カルボニル化、芳香環の酸化的カップリングなどがある。

Pd(0) 錯体は均一系触媒として式 4 で示すような触媒反応を進行させる。



例として溝呂木—Heck 反応（芳香族ハロゲン化物とアルケンの反応、式 5）、辻—Trost 反応（アリル化合物と各種求核反応剤との反応）、クロスカップリング反応（芳香族ハロゲン化物と有機典型金属化合物との反応、例えば鈴木—宮浦反応）など多くの有用な炭素—炭素結合生成反応がある。



最近では P(*t*-Bu)₃ のようなかさ高く電子密度の大きい配位子を用いることにより、芳香族ハロゲン化物のアミノ化など芳香族求核置換反応が可能となり、電子材料などに重要な芳香族アミンが合成できるようになった。またこれらの反応の基質に、安価であるが反応性が低いため、今まで利用されなかった芳香族塩化物が用いられるようになり、ファインケミカルの製造で実用的な活用が広まった。

将来予測と方向性

1. Pd(II) 化合物を用いる穏やかな条件での、アルケン、アルキン、芳香環など多種類の有機物の広義の酸化反応の開発
2. 上記の Pd(II) 化合物を用いる酸化反応で生成する Pd(0) を、効率的に Pd(II) に酸化し、循環使用できる触媒プロセスの確立
3. Pd(0) 錯体を触媒に用いる芳香族置換反応、および異なる芳香環のクロスカップリングによる多環状化合物の合成など、新しい芳香族の化学の開拓
4. 上記の触媒反応を触媒寿命の長い微量の Pd(0) 錯体を用いて進行させる、効率的、経済的方法の開発
5. 長期間触媒反応を進行させる場合に不可避免的に生成し、沈澱または沈着する微量のパラジウムの有効な回収法の確立

キーワード

Wacker プロセス、溝呂木—Heck 反応、クロスカップリング、辻—Trost 反応

(執筆者： 辻 二郎)