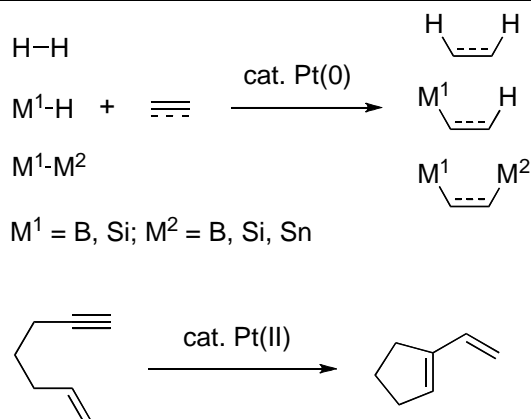


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

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	10-8-3. Pt

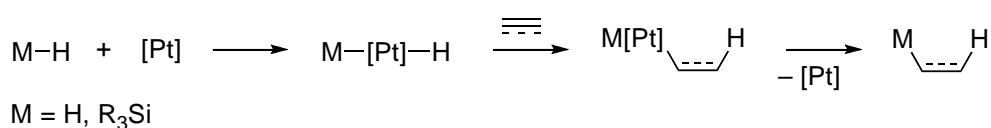
概要（200字以内）

有機合成での白金触媒の役割は幅広く、従来から不飽和結合の水素添加やヒドロシリル化などに利用されている。近年では、0価白金錯体によるB-H、B-B、B-Si、Si-Si、Si-Sn結合へのアルケンやアルキンの挿入反応、2価白金塩によるエンイン類の環化反応などが活発に研究されている。今後、配位子設計による触媒活性の向上や新しい触媒反応の開発が急務であると考えられる。



現状と最前線

白金とその化合物は有機及び無機反応にかかわらず、様々な反応の触媒として重要である。有機合成での白金触媒の役割は幅広く、白金触媒による不飽和結合の水素添加やヒドロシリル化などは、研究室レベルにとどまらず、工業的にも重要な反応である。これらの反応は、0価あるいは2価白金種に対するH-H、H-Si結合の酸化的付加、不飽和結合の挿入、配位子の還元的脱離を経由する（下式参照）。[1]



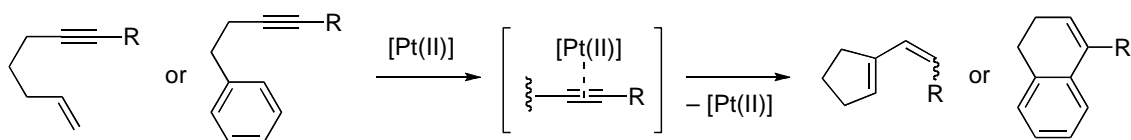
錯体化学の発展に伴い、様々な白金錯体の合成法が確立されるとともに、近年では市販される白金塩や白金錯体、リン配位子の種類も豊富となり、白金触媒反応に対する開発意欲をもち立ててきた。その結果、水素添加やヒドロシリル化と同様の反応機構で進行する付加反応が多く開発された。例えば、0価白金錯体によるB-H、B-B、B-Si、Si-Si、Si-Sn結合へのアルケンやアルキンの挿入反応を挙げることができる。これらの反応は、合成反応剤として有用な有機ホウ素化合物や有機ケイ素化合物を合成する方法として、また、0価白金触媒の触媒作用を明らかにする反応として注目を浴びている。[2]

白金は高価で希少な元素であり、触媒量の低減は重要な課題である。ヒドロシリル化はケイ素反応剤の合成法として頻りに利用されることから、ヒドロシリル化における触媒量の低減や適用範囲の拡大を指向した白金触媒の開発研究が活発に行われている。主に配位子の選択ある

いは設計に基づいて、触媒活性や官能基選択性の向上が図られている。[1]

2価白金塩あるいは白金錯体はルイス酸性を有することから、カルボニル基を活性化するルイス酸触媒として、向山アルドール反応などへの利用について研究されている。C-O 結合の活性化ばかりでなく、Si-Cl 結合の活性化を経由すると考えられる、アリルクロロシラン類によるカルボニル基の触媒的アリル化反応も開発されている。

最近、特に注目されている白金触媒反応として、エンイン類やアルキニルアレーン類の環化反応がある（下式参照）。これらの反応では強い求電子性を有する2価あるいは4価白金塩が用いられる。白金塩はアルキンに付加することでその電子密度を下げ、分子内のアルケンやアレーンの求核付加を促進する。これらの反応は極性官能基が存在しても効率良く進行することから、官能基を有する炭素環や複素環の合成法として極めて有効である。白金塩とアルキンから生成する白金カルベン中間体を利用した C-C 結合形成反応や、アルキンと同様にアルケンの求電子的活性化を経由する C-C 結合形成反応も報告されている。しかし、これらの反応についてはまだまだ研究例が少なく、今後、反応の効率化、新反応の開発、触媒作用の解明を目指した研究が期待される。



1. Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; Wiley: New York, 2000.

2. 「有機合成化学の新潮流」日本化学会編、学会出版センター、2000年

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

1. 配位子の設計に基づく白金触媒の高活性化と既知反応における触媒量の低減。
2. 白金の回収、再利用が容易な錯体触媒や反応系の開発。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 高い求電子性を有する白金錯体によるアルケン類の効率的活性化と炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子結合形成反応への利用。
2. 白金カルベン種を利用する合成反応の開発。

キーワード

ヒドロメタル化、ビスメタル化、ルイス酸、環化反応、アルキン

(執筆者：三浦 勝清)