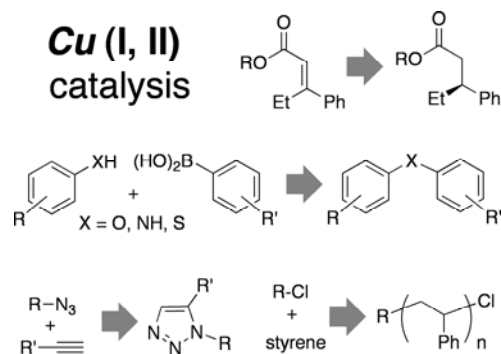


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-9. 11 族元素化学
小項目	10-9-1. Cu

概要（200字以内）

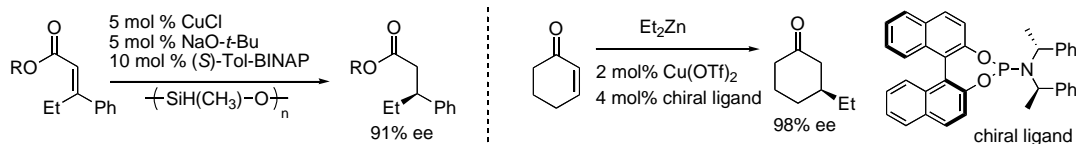
銅化合物を用いた触媒反応の研究が1990年代後半から活発化し、不斉ヒドロシリル化、有機金属試薬の不斉共役付加、炭素-ヘテロ原子結合生成反応、リビングラジカル重合などの有用な反応が相次いで報告された。また銅触媒によるトリアゾール類生成反応は、クリックケミストリーの代表例として注目され、有機化学だけではなく、生命、材料科学分野でも利用されている。計算化学による反応機構研究も大きく進展している。



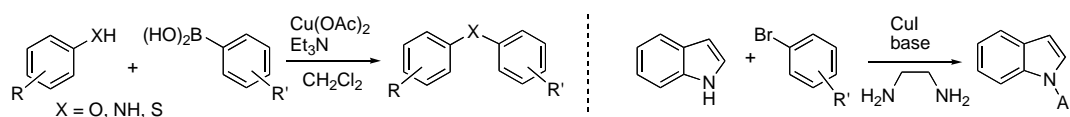
現状と最前線

有機銅(I)アート錯体を経由する有機合成反応は古くから盛んに研究されてきた。これに加えて、1990年代の後半から、銅錯体がさまざまな不斉合成反応やカップリング反応などに有効な触媒となることが見出され、研究が活発化している。

(1) 光学活性銅(I)触媒を用いた不斉合成反応: 銅(I)-光学活性ホスフィン錯体などを触媒とする、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物、単純ケトンなどの不斉ヒドロシリル化反応が報告されている。また従来は困難であった、有機亜鉛試薬などのエノン類への不斉共役付加反応も可能になった。アリルホウ素化合物のケトンへの不斉付加反応なども報告されている。

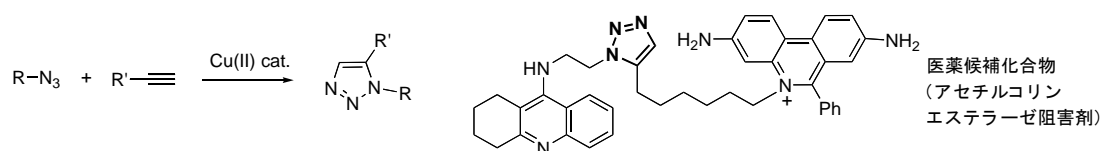


(2) 炭素-ヘテロ原子結合生成反応: 有機ハロゲン化物などを、アミン、アルコール、チオールなどと銅(I)触媒存在下で反応させると、炭素-ヘテロ原子結合をもつ化合物が得られる。

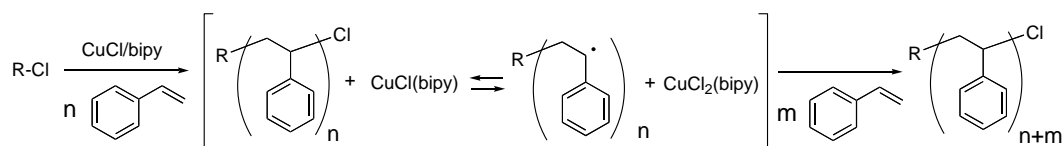


(3) クリックケミストリーへの応用: アジ化物と末端アルキンが銅塩を触媒として反応し、トリ

アゾール誘導体を与える反応は、クリックケミストリーの代表例として注目されている。その極めて効率の良い共有結合形成能を利用してドラッグ探索、生体関連化合物の選択的修飾、ナノ材料の構築などへ応用されている。



(4) 銅(I)触媒によるリビングラジカル重合: ラジカル重合反応では、重合末端が高活性で副反応を併発しやすく、分子量制御が容易なリビング重合は困難であった。しかし、銅触媒の共存でリビングラジカル重合が可能となった。



(5) 計算化学による研究: 銅反応剤では詳細な反応機構が不明な場合が多かったが、最近では計算化学的手法によりその反応機構が解明されつつある。

#### 参考文献

Krause, N., Modern Organocopper Chemistry. Wiley-VCH: Weinheim, 2002.  
第5版 実験化学講座 18 金属を用いる有機合成 p. 280-310.

#### 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. 不斉合成反応、炭素-ヘテロ原子結合生成反応の飛躍的な触媒効率向上
2. *in vivo*でのクリックケミストリーが可能な触媒の開発
3. 最近10年で開発された新しい触媒反応の機構解明

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 触媒の多核化による新反応の開発、効率の向上
2. 銅触媒による高効率二酸化炭素固定化反応の開発
3. 計算化学的手法を用いた触媒の合理的デザイン

#### キーワード

不斉ヒドロシリル化、炭素-ヘテロ原子結合生成反応、クリックケミストリー、リビングラジカル重合、計算化学

(執筆者: 伊藤 肇)