PRESS RELEASE (2011/7/21)

北海道大学
HOKKAIDO UNIVERSITY

北海道大学総務企画部広報課
〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目
TEL 011-706-2610　FAX 011-706-4870
E-mail: kouhou@jimu.hokudai.ac.jp
URL: http://www.hokudai.ac.jp

シリカゲルに固定化した高活性パラジウム触媒を開発
―「鈴木カップリング」に用いる有機ホウ素分子の生成に応用

研究成果のポイント

- シリカゲルに固定化した新型高活性パラジウム触媒を開発した。
- この触媒を用いると亀の甲分子に結びついた塩素原子をホウ素原子に高い効率で変換できる。
- 「鈴木カップリング」と組み合わせることで，従来不可能だった新型分子の合成が可能となった。
- 有機電子材料や医薬の合成の大幅な効率向上と新材料・新薬の開発への応用が期待される。

研究成果の概要

北海道大学大学院理学研究院の澤村正也教授のグループは，シリカゲルに固定化した新型高活性パラジウム触媒を開発し，これを用いて亀の甲の形に似た分子にホウ素原子が結びついた分子（有機ホウ素分子）を効率よく生成する画期的な方法を開発しました。有機ホウ素分子は「鈴木カップリング」に用いる鍵分子であり，同教授らが開発した方法を鈴木カップリングと組み合わせることにより，有機電子材料や医薬品を製造するプロセスの効率が大幅に向上します。また，従来不可能だった新型分子の合成が可能となったため，新材料・新薬の開発などへの応用も期待されます。

なお，本研究は文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「反応集積化の合成化学」（略称：反応集積化）の助成を受けて実施されたものです。

論文発表の概要

研究論文名：Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with Silica-Supported Compact Phosphane Ligand（パラジウム触媒による芳香族ハロゲン化物のホウ素化反応におけるシリカゲルに担持したコンパクトなホスフィン配位子の効果）
著者：氏名（所属）川守田創一郎，大宮寛久，岩井智弘，澤村正也（北海道大学）
公表雑誌：Angewandte Chemie, International Edition（アンゲバンテ・ケミー国際版）
VIP（特に重要な論文）として掲載
公表日：日本時間（現地時間）2011 年 7 月 13 日（ドイツ時間 2011 年 7 月 12 日）

研究成果の概要

（背景）

昨年ノーベル化学賞で話題となったクロスカップリングは，パラジウム触媒の作用で異なる亀の甲分子同士を結びつける化学技術です。その中で最も利用されている「鈴木カップリング」は亀の甲にホウ素原子が結びついた分子（有機ホウ素分子）を一方のカップリングパートナーとして用いるのが特徴です。この有機ホウ素分子の新しい生成法として，亀の甲に塩素原子が結びついたものを原材料とし，パラジウム触媒を用いて塩素原子をホウ素に置き換える化学反応が期待されています（**図１**）（北海道大学大学院工学研究院　宮浦憲夫特任教授らが 2001 年に発見）。

これまで各国の研究者が競い合って様々な形のパラジウム触媒を用いて研究してきましたが，いずれも触媒性能が不十分であり，高価な貴金属であるパラジウムからなる触媒を大量に必要とすることや，適用できる亀の甲分子の種類に大きな制限があるなどの問題があり，実用化の拡がりが妨げられていました。

（研究手法）

これまで有機ホウ素分子の生成に使われてきたパラジウム触媒は，いずれも分子の形になったパラジウム触媒を有機溶剤に溶けた溶液状態で使用するものでした。触媒作用の中心となるパラジウム原子は，本来非常に不安定なため溶液中では単独で存在できず，互いにくっつき合って金属状態となります。これでは触媒として働きません。そこでパラジウム原子にくっついて金属化からパラジウムを守るサポーター役の分子を用います（**図２**）。サポーター分子によって守られたパラジウム上で亀の甲分子が化学反応を起こし有機ホウ素分子が生成するのです。しかし，このようなパラジウム触媒も溶液中で互いにぶつかり合うなどして分解反応を起こし，不活性な状態になるという問題がありました。また，これまでの方法ではかさばった構造を持つサポーター分子を用いてパラジウムを守る必要があるため，サポーター分子自身が触媒の働きを妨げる場合もありました（**図３**）。

そこで私たちは，シリカゲルなどの固体表面にサポーター分子を強力な化学結合でしっかり固定化し，パラジウム原子の動きを止めることで，問題の分解反応を阻止できると考えました（**図４**）。またこれによってサポーター分子のかさばりが不要となり，代わりにコンパクトなものとすることが可能です。パラジウムの周りに化学反応のための広いスペースを確保でき，触媒の性能が向上すると考えたのです。具体的には，かご型構造の有機リン系サポーター分子を独自に設計し，これをシリカゲル表面に化学結合で固定化することで高活性パラジウム触媒を開発しました。

（研究成果）

「高活性パラジウム触媒には，かさばったサポーター分子が必要」というこれまでの常識を覆し，固体表面に固定化すればコンパクトなサポーター分子が使用可能で，むしろこれによって触媒性能を大きく向上できることを世界で初めて示しました。

私たちが開発したシリカゲル固定化パラジウム触媒は，亀の甲に塩素原子が結びついた分子をホウ素型に置き換え有機ホウ素分子を生成する化学反応に対して，画期的な高性能を示しました。最大の特徴は，従来法では全く反応しないような塩素原子の周りが混み合った分子でさえ，問題なく反応するようになったことです（**図５**）。サポーター分子がコンパクトであり，パラジウムの周りに化学反応のための広いスペースが確保されているからです。塩素原子の周りが混み合っていない分子の反応でも従来触媒よりも優れています。少ない触媒量でも反応するため稀少金属であるパラジウムの使用量を削減できます。触媒が固体状態なので反応生成物との分離がとても簡単です。回収再利用するこ

とによってパラジウムの使用量をさらに削減することができます。

（今後への期待）

私たちが開発したシリカゲル固定化パラジウム触媒による有機ホウ素分子の生成法を「鈴木カップリング」と組み合わせることによって，有機電子材料や医薬品の製造プロセスの効率が大幅に向上します。また従来不可能だった新型分子の合成が可能となったため，新材料・新薬の開発などへの応用も期待されます。

私たちは今，シリカゲル固定化パラジウム触媒を有機ホウ素分子の生成以外の反応にも応用する研究を行っています。鈴木カップリングの触媒としての応用も期待されます。また，パラジウムを他の金属元素に置き換えた触媒の開発も進行中であり，幅広い展開が期待されます。

お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学大学院理学研究院・教授　澤村　正也（さわむら まさや）
TEL: 011-706-3434　FAX: 011-706-3749　E-mail: sawamura@sci.hokudai.ac.jp
ホームページ： http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~orgmet/

【参考図】

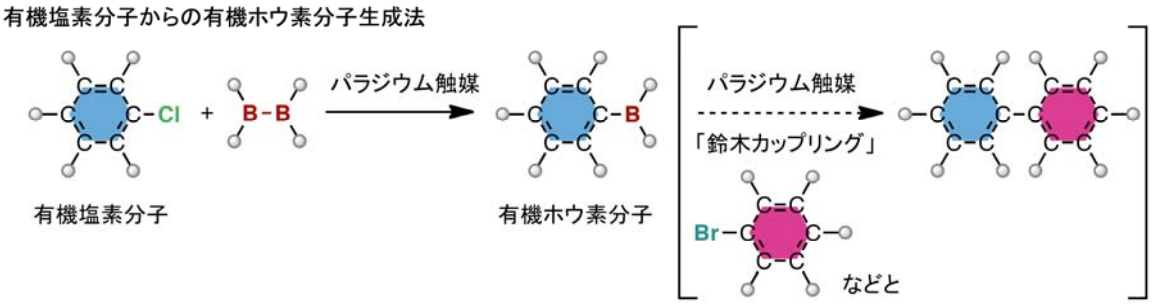

図１

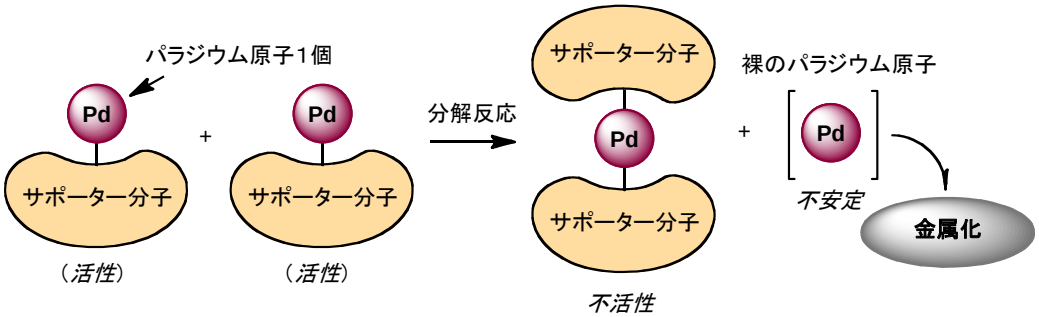

図２

かさばったサポーター分子でパラジウム原子を守る（従来法）

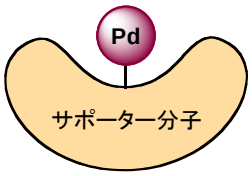

図３

固体表面（シリカゲル）に固定化したコンパクトなサポーター分子でパラジウム原子を守る

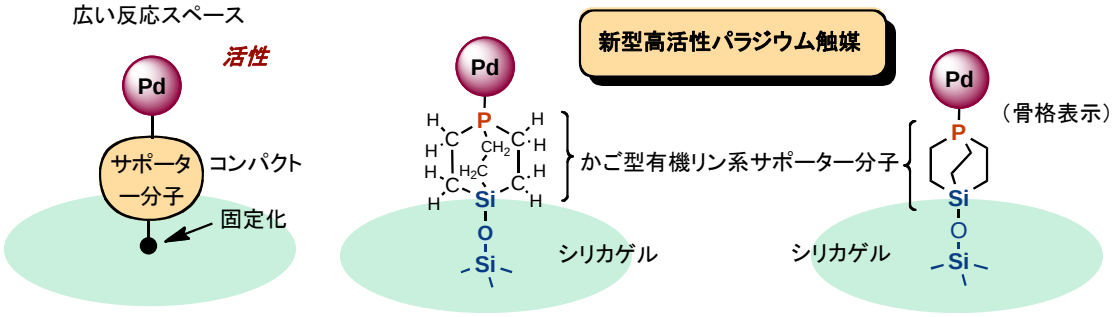

図４

今回初めて可能となった塩素原子の周りが混み合った分子の反応例

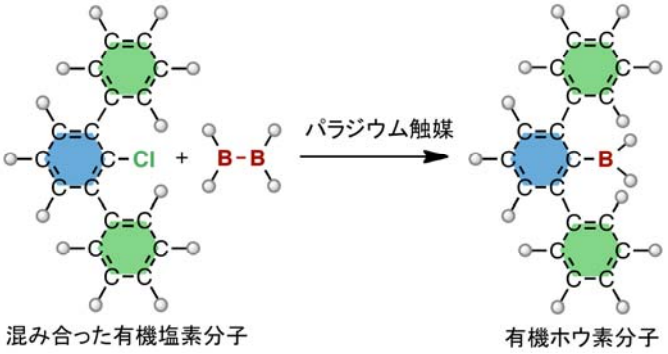

図５