

2010年ノーベル化学賞受賞によせて

2010年のノーベル化学賞はRichard F. Heck教授（米）、根岸英一教授（米）、鈴木章教授（日）の3人に対して贈られた。受賞対象となった業績は“for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis”（有機合成におけるパラジウム触媒によるクロスカップリング反応に対して）である。日本人が二人同時に受賞されたこともあり、テレビや新聞でも受賞内容についての解説がなされていたが、ここではたとえ話を混ぜながら、もう少し詳しく述べておきたい。

まず、「クロスカップリング」という言葉であるが、これは「二つの異なる成分を結合させること」を意味する。テレビ等の報道で、色違いで描かれた二つの六角形が結合する絵を覚えておられる方も多いと思うが、あのイメージである。ちなみに同種の成分を結合させる反応も有機合成の中にはあり、ホモカップリングと呼ばれている。クロスカップリング反応の発見は約40年前に遡り、その後30年ほどの間に多くの特徴あるクロスカップリング反応が報告されている。日本人の名前のついた人名反応も多くあり、それらの歴史については分かりやすい解説があるので参照していただきたい¹⁾。

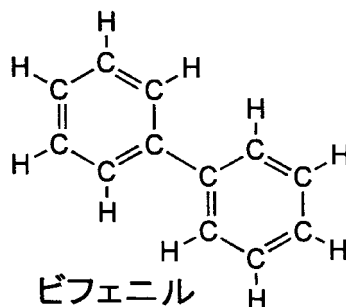
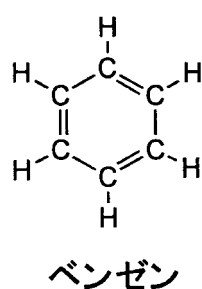
さて、色違いの六角形に戻るが、あの形から読者諸氏は何を想像されただろうか。恐らく化学のイメージとして定着しているベンゼン環をモチーフにした「亀の甲」ではないだろうか。あの説明の絵を描いた人がそこまで意識して描かれたどうかはわからないが、有機化学の面から見ると、あの絵は非常に本質的な点をついているように思う。

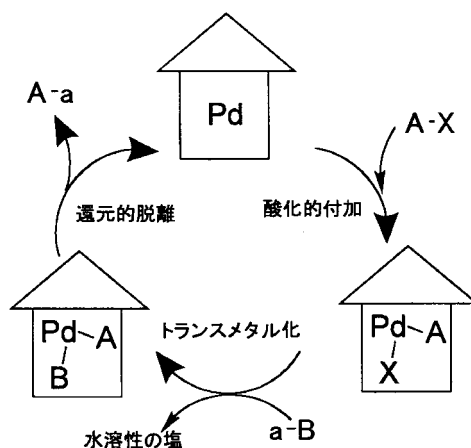
本誌に連載した「ほんとうにやさしいゴムの化学」²⁾にあるように、有機化合物の骨格をなす元素である炭素には常に結合手が4本あり、これで他の原子と結びついて有機化合物を形成している。このとき、結合に使う手の使い方（混成軌道という）により、他の元素と二重あるいは三重に結びつくことがある。炭素が sp^2 という混成軌道をもつ

とき、ほとんどの場合、その炭素は他の原子との間に二重結合をもっている。そして、6個の炭素原子が環状にならび、 sp^2 混成軌道で結合したのがベンゼンと呼ばれる化合物で、その形はまさに亀の甲羅を想像するような正六角形で描くことができる。そして鈴木教授や根岸教授の発見は、まさにこのベンゼン環同士を自由に結合させてビフェニルという骨格を作れるようになったことに特徴がある。もともとベンゼン環は安定な構造であり、ベンゼン環の構造を保たせながらこれ同士を結合させることは容易ではなかった。その点で、この結合反応を自由に行えるようになったことは非常に有用である。特に、鈴木教授の発見した反応（共同研究者のお名前とともにSuzuki-Miyaura Couplingと呼ばれることが多い）は、分子内に共存可能な官能基の種類が多く、いろいろな構造のビフェニル誘導体を合成するのに適している。テレビ報道などで、液晶テレビ等の製造に欠かせないということを盛んに報じていたが、液晶はいろいろな官能基を有するビフェニル化合物を使う場合が多いため、あのよう報道されたのだろう。

もう一つ、テレビ放送で強調されていた点として、反応の目印としてホウ素（鈴木）あるいは亜鉛（根岸）を化合物に導入したことを挙げていた。確かにこれらの化合物は大事なのだが、クロスカップリングする相手の構造も忘れてはならない。相手にも反応させたい場所（つまり、カップリングで結合させたい場所）をマークしておく必要があり、臭素やヨウ素といったハロゲン原子が用いられることが多い。

最後に受賞理由にもなっている触媒であるパラジウムの存在を忘れることはできない。カップリング反応そのものはパラジウム原子上で起きており、反応メカニズムの上ではパラジウムは二つの成分の出会いの場を提供している。図に、Suzuki-Miyaura Coupling反応において、触媒がどのように働いているかの概略（触媒サイクルと呼ぶ）を示す。見慣れない文言が並んでいるように思われるかも知れないが、大胆な例えをすると、





- 1) パラジウム触媒（仲人さん）の家を，ハロゲン（X）をもつ化合物 A-X（○家の息子）が訪問し見合いの場を整えてもらう。（酸化的付加という）
- 2) ここを，ホウ素（B）を有する化合物 a-B（●家の娘）が訪問し，釣書や身上書を交換する。（トランスメタル化）
- 3) 意気投合（カップリング）すれば若い二人は新しい化合物（A-a）をつくって離れてゆき（還元的脱離），仲人であるパラジウムは元に戻り，また最初から反応を繰り返す

といったところである．この仲人さんは場を盛り上げて二人をその気にさせるのが上手で，内気な（反応性の低い）

○,●両家の二人（A-Xとa-B）でもスムーズに話がまとまり，高温，高压といったやたら厳しい反応条件は不要である，といった特徴がある．根岸先生の反応でも，ホウ素化合物の代わりに亜鉛化合物が使われていることの他は触媒サイクルに大きな変化はない．

Heck 反応では，ベンゼン環を有するハロゲン化物をベンゼン環以外の sp^2 炭素に結合させている点が，他の二人の反応と大きく異なっている．

- 1) 山口茂弘；玉尾皓平：化学と工業，55, 550（2002）
- 2) 編集委員会：日本ゴム協会誌，75, 295（2002）

（長岡技術科学大学 竹中克彦）

本会発行出版物ご案内

ゴム用語辞典

B 6 版 400 頁
(1997.10 発行)

定 価	4,725 円 (税込)
会員価格	4,252 円 (税込)
送 料	450 円

〔 ゴム産業に係わる技術用語，製品用語を幅広く収録したものです．収録用語約 4,500 語。 〕

- * お申込の場合は，必要事項(送付先住所，勤務先，氏名，電話番号など)をご記入のうえ，FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143