

# クロスカップリング反応における課題：効率，選択性そして持続性

檜山爲次郎

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻（日本国京都市西京区京都大学桂）

クロスカップリング反応は，とくに  $sp^2$  炭素どうしの結合を直裁的に形成するきわめて有効な手段である。この反応には多くの金属反応剤が使えることがすでに明らかになっている。しかしながら，従来の反応剤には，反応性，選択性，取り扱い・保存の容易さ，湿気や酸素に対する耐性などにおいて少なからず問題がある。これに対し，有機ケイ素化合物の性質は，安定性，毒性のなさ，入手の容易さ，さらには官能基選択性に関して望ましいものである。これらの特徴により，有機ケイ素化合物のクロスカップリング反応は，持続可能社会での技術あるいはグリーンケミストリーの視点から極めて魅力的である。したがって，いろいろな金属のクロスカップリング反応のなかでも，ケイ素を使うクロスカップリング反応が注目されるようになってきている。すでに明らかにしているように，ケイ素のクロスカップリング反応は，たとえばフッ化物イオンや水酸化物イオンのような賦活剤と有機ケイ素化合物との反応によって 5 配位シリカートがうまく形成するか否かが鍵である。この 5 配位シリカート形成を容易にするために，通常電気陰性なヘテロ原子をケイ素に結合させておく必要がある。このために，かえって有機ケイ素化合物のクロスカップリング反応は簡便には使えないとの印象を与えている。この問題の解決策として，われわれは以前に有機（トリアリル）シランを使用することを提案した。しかしながら，賦活剤としてフッ化物イオンを使っている限り，ケイ素保護基が脱落・分解してしまうなどの問題を避けることができず，これが以前に報告した実験方法の限界となっていた。ごく最近になって，炭酸カリウムを塩基として用いるだけで有機（2-ヒドロキシメチルフェニル）ジメチルシランがいろいろなハロゲン化アリールやビニルと極めて穏和な条件でクロスカップリングすることを見つけた。このケイ素反応剤はたいへん安定であり，調製も簡単で，グラム規模の合成にも使えるばかりか，ケイ素部位を回収・再使用することができる。さらに，このケイ素反応剤は，条件を整えてやると，対応するホウ素反応剤よりも高い反応活性を示し，選択的クロスカップリングが可能になる。

