

溶液を薄めると化学結合ができる“あまのじゃくな反応”の謎を解明

依頼講演

【発表番号】 D1007

【登録タイトル】溶液反応論が見出す面白い反応-溶液の希釈に伴って進行する金属-炭素結合生成反応

【一般向け解説概要】

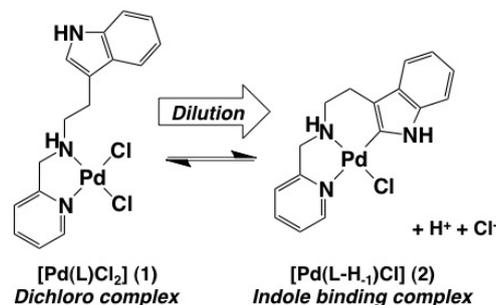
溶液中で化学反応をよりよく進行させるためには反応物質の濃度を高めるのが化学の常識的な考え方であろう。本研究では、パラジウム錯体の溶液を薄めるだけでパラジウム-炭素結合ができる“あまのじゃくな化学反応”を見出した。この反応メカニズムを溶液反応化学的に分析したところ、パラジウム錯体に溶媒分子が結合した反応中間体が存在していることがわかった。この結果は、溶媒分子が反応過程に関与することにより、常識はずれな“あまのじゃくな反応”が起こることを示しており、溶液反応ならではの興味深い現象である。

【発表者 (○; 登壇者/下線; 連絡担当者)】 甲南大学理工学部 ○岩月聡史

神戸市東灘区岡本 8-9-1 078-435-2498

金属-炭素結合の生成は、金属錯体による触媒反応の根幹をなす反応過程のひとつであり、触媒有機合成や生体機能解明など幅広い分野で盛んに研究されている。通常、溶液中で化学反応をよりよく進行させるためには反応物質の濃度を高める必要があるが、本研究では、錯体濃度を低くするとパラジウム-炭素結合が生成する“あまのじゃくな反応”を見出した。

インドール環を側鎖にもつ配位子(L)が配位したパラジウム(II)錯体 $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2]$ (**1**)は、1当量の塩基を加えるとインドール環炭素がパラジウムに結合した $[\text{Pd}(\text{L}-\text{H}_1)\text{Cl}]$ (**2**)を生成する(Scheme 1)。一方で、錯体 **1** のみのジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を希釈するだけでも錯体 **2** が生成することがわかった。化学平衡論と反応速度論に基づく分析の結果、この反応は、まず錯体 **1** の塩化物イオンが溶媒分子と置換して反応



Scheme 1.

中間体である $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}(\text{DMSO})]^+$ を生成し、この中間体がインドール環の炭素-水素結合を活性化してパラジウム-炭素結合錯体 **2** を生成することがわかった。つまり、錯体 **1** の濃度が低くなると反応中間体は平衡論的に生成しやすくなるため、結果としてパラジウム-炭素結合錯体 **2** も生成しやすくなったと考えられる。この結果は、溶媒分子が反応過程に関与することにより、“あまのじゃくな反応”として観測されることを示しており、溶液反応ならではの興味深い現象である。

本研究結果は、旧来の分析化学の基礎である溶液反応論を巧みに使いこなすことにより見出されたものであり、現代の化学における溶液反応論の重要性を再認識させるものであろう。