

【反応実験の紹介】

2011年(平成23年)1月8～9日に旭川市科学館で開催された「科学探検ひろば」で、サイエンスボランティアとして科学館職員と一緒に標記課題の実験を行いました。

まずこの反応の基本を説明し、実験を見せた後、応用製品の紹介と解説をしました。

色が変わるとか音が出るといったショー的な要素がなかったので、子供たちにいかに飽きさせずに興味をもたせるかが課題でしたが、クイズを取り入れる、科学館マスコットが話すような形で説明する、反応物にUV光をあて発色を見せる等といった職員の工夫で、子供たちも親も熱心に聞いてくれました。事前のマスコットのPRもあり、6回の実験に300人が集まってくれました。



写真-1 実験の様子

【実験までのいきさつ】

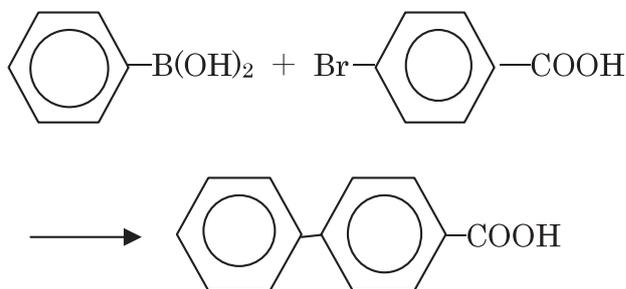
昨年秋にノーベル化学賞が北大鈴木名誉教授のクロスカップリング反応に決まったとき、この反応の一端を子供たちに見せることができないかと考えました。それで、共同研究者である北大宮浦教授に、

特別な設備を使わずに、常温、常圧下でできる実験の有無をお尋ねしたところ、水溶液中で反応させる実験メニュー（「現代化学」、2005年6月号、51-54頁）を紹介していただきました。

早速、科学館の担当者に話し試薬を購入し、メニューに従ってやってみると、アツという間に主反応が完結しました。危険な工程がないことも確認できたので、子供たちにみせることにしました。

【実験のあらまし】

実験は以下のように、フェニルボロン酸と4-ブロモ安息香酸を反応させて、炭素-炭素結合物のフェニル安息香酸を生成するというものです。



実際のやり方は、まずフェニルボロン酸、4-ブロモ安息香酸、炭酸カリウムの各粉末を試験管にとった後、水を加えて溶かし、透明な溶液とします。ついでこれに、酢酸パラジウムのアセトン溶液をごく少量加え、振り混ぜます。するとすぐに全体がやや黒ずんだ白色の固形物に変わります。この固形物は目的のフェニル安息香酸のカリウム塩なので塩酸を加えて中和します。

このようにして炭素-炭素の結合物が一つの容器の中で短時間で生成するのを見せることができました。なおフェニル安息香酸の精製にはメタノールを使います。反応収率は80%以上です。



写真-2 実験の詳細な解説

【言葉の意味と反応のメカニズム】

クロスカップリングという言葉の意味ですが、クロスには異種交配という意味があり、カップリングには2つのものが一つになるという意味があります。したがってこれらから、二つの異なるものが一つになるという意味になります。

この反応のメカニズムは次のようにまとめることができます。

① まずアール基とハロゲンの化合物である $Ar-Br$ が、パラジウム黒 $Pd(0)$ と酸化的付加反応を行い、 $Ar-Pd(II)-Br$ を生成します。

② ついで、フェニル基とホウ素の化合物である $PhB(OH)_3$ が、 $Ar-Pd(II)-Br$ と金属交換反応を行い、 $Ar-Pd(II)-Ph$ を生成します。

③ その後、還元的脱離反応により $Ar-Pd(II)-Ph$ から、目的の炭素-炭素結合物である $Ar-Ph$ が生成します。このときパラジウムは $Pd(0)$ となって再び①の反応に参加します。

【この反応の応用】

自然界から有用な薬理効果のある有機化合物が見つかりこれを人工的に大量に作ろうとする場合、いくつかの低分子の物質をつないで目的の物質を作ることになります。この場合、それぞれの物質をつなぎやすくする工夫が必要になります。今回の受賞対象となった鈴木一宮浦クロスカップリング反応では、一方の物質の末端にブロムのようなハロゲンをつけ、もう一方の物質にホウ素を含むものをつけます。そして両者をアルカリ水溶液の中でパラジウム触媒を使って反応させます。

この反応の基本は、有機化合物の骨格である炭素-炭素結合の生成ですが、これが常温、常圧、水溶

液の中で、異臭の発生や爆発の危険などもなく、ごく短時間でできます。特別な装置を必要としない、短時間で反応が完結するという事は、製造コストを低減できることになります。

この反応が他のクロスカップリング反応と大きく異なる点は、ホウ素という安全性の高いものを使い、有機溶媒ではなく、アルカリ水溶液の中で反応が進むようにしたことにあるといえます。とても扱いやすいので、医薬品や工業材料の製造分野で広く使われています。例えば、メルク社ではこの反応を使ってロサルタンという血圧降下剤を年間1トン以上生産し、3千億円強の売り上げがあるといわれています。またチッソ石油化学KKの液晶生産ではこの反応が不可欠になっています。



写真-3 応用製品の液晶の説明

【今後への課題】

この反応の特徴は、有機化合物の骨格である炭素-炭素結合が、安全安価に短時間で作れることにあります。それ故に医薬品や工業薬品の製造で広く使われており、画期的な反応といえます。危険性もないので、中学や高校の化学実験に十分組み込む価値があるものだと考えます。

東京では学校の理科の先生が集まり、この反応の研修会をやったと報じられています。地元の北海道でも是非実現してほしいと願っています。

峯村伸哉 (みねむら のぶや)
技術士(森林部門)、農学博士

峯村技術士事務所

