

## 有機化学セミナー第4回

技術営業 清野 智志

### カップリング反応の基本

#### 1. はじめに

第4回目のセミナーでは、簡単なカップリング反応についてご説明いたします。

私たちはこの反応によって得られた有機化合物から多くの恩恵を受けており、医薬品や産業などあらゆる分野でお世話になっています。

それでは、カップリング反応とはどのような反応か、そしてそれらの反応機構と反応例についてご説明いたします。

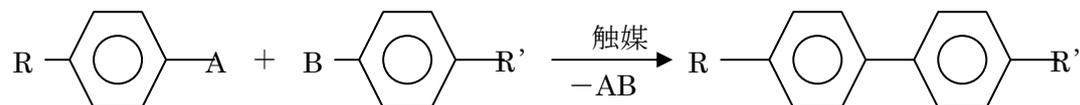
#### 2. カップリング反応とは

この反応は、二つの有機化学物質を選択的に化学結合させる反応であり、反応させるそれぞれの有機物は分子構造上、比較的大きい構造のものが多い。

分かりやすく言えば、例えばベンゼン環を含んだ（アール構造）かさ高い大きな物質同士をくっつけるような反応である。

もちろん、ベンゼン環を有していなくても構いませんが、互いに比較的大きい分子構造をしたもの同士の結合であると言えます。

結合する箇所については後ほど述べますが、それぞれの結合部は、 $\pi$ -電子（または $\delta^-$ ）、及び $\sigma$ -電子（または $\delta^+$ ）になっている必要があります。



(R、R' : アルキル、官能基、AB : 脱離基)

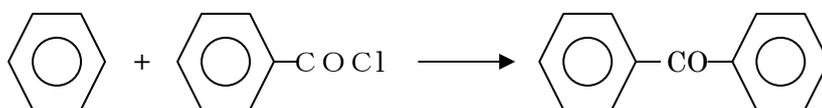
結合する2つの構造が同じ（RとR'が同じ）であれば、**ホモカップリング**（**ヘテロカップリング**）といい、異なる場合は**クロスカップリング**、といいます。

通常、カップリング反応は、触媒なしでは結合させることができない場合が多いが、パラジウム（Pd）などの遷移金属を**触媒**として使用することにより結合が可能となります。

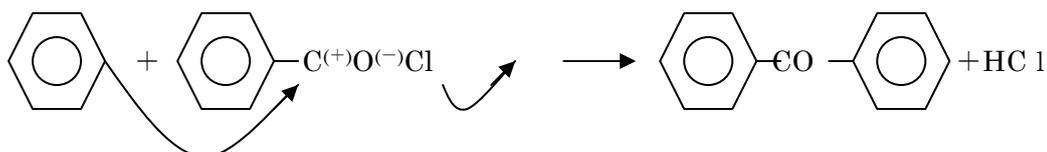
“**触媒**”、とは化学反応において目的の物質を得るために、**活性化エネルギー**（反応に必要なエネルギー）を下げる役割をする物質であり、それより、反応条件を緩やかにし、反応時間を短縮させることができます。

3. 反応例と反応機構

1) Friedel-Crafts (アシル化)



<反応機構>

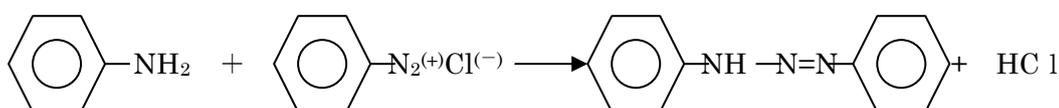


<解説>

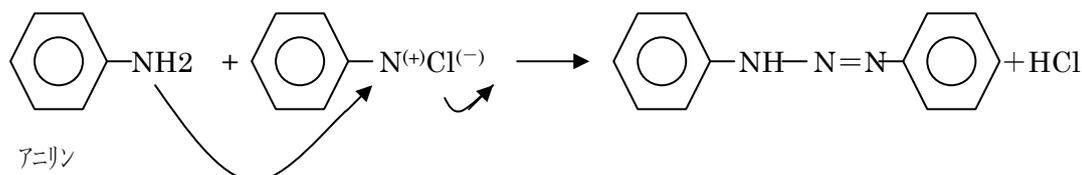
まず、ベンゼン環上のπ電子がプラスを帯びた炭素原子 C<sup>(+)</sup>を攻撃し、それに伴い Cl<sup>(-)</sup>が抜ける。ベンゼン環に結合していた水素原子 H<sup>(+)</sup>と抜けた Cl<sup>(-)</sup>が反応してHClも発生する。

2) ジアゾカップリング反応 (ジアゾ : N=N 結合を意味する)

2・1) 芳香族アミンとの反応



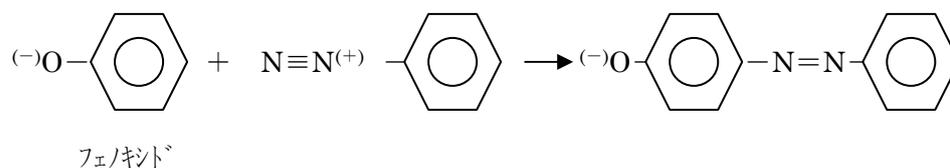
<反応機構>



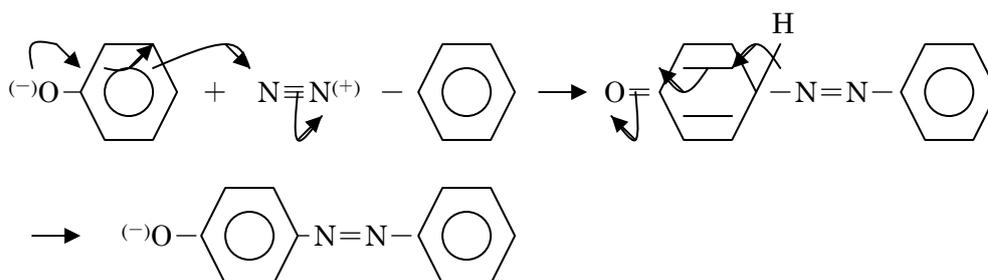
<解説>

まず、アニリン N の非共有電子対が、プラス電荷を帯びた N<sup>(+)</sup>を攻撃し、それに伴い Cl<sup>(-)</sup>が抜ける。アニリンに結合していた水素原子 H<sup>(+)</sup>と抜けた Cl<sup>(-)</sup>が反応してHClも発生する。

2・2) フェノール類との反応



<反応機構>



<解説>

まずフェノキシルのマイナス電荷がベンゼン環内のπ電子と共鳴しジアゾイオンのNを攻撃する。フェノキシルとジアゾベンゼンの結合により、H原子がはずれ、余った結合手がフェノキシルのベンゼン環内で共鳴し、ジアゾカップリング反応が終結する。

4. カップリング反応による有機材料を利用している分野

以下、代表的な利用分野であるが、液晶材料では、TV、PC、携帯電話、ゲーム機器がやはりメジャーかもしれない。

医薬品では、血圧降下剤が上げられる。

- ・ 液晶材料
- ・ 染料
- ・ 医薬品
- ・ 農薬
- など

5. 発展学習

1) 触媒と活性化エネルギーについて

たとえば、以下の反応で、反応物から生成物を得る場合、A-B、C-D それぞれ一旦結合を切り、新しい結合A-D、B-Cを作るためにエネルギーが必要となる。



エネルギーは、図に示すように、山となっている部分が存在するが、その山を越えなければ新しい結合をともなった生成物を得ることはできない。

この山が示しているのが、活性化エネルギーであり、山が低いほど、反応は起こりやすい。山を越えるために、熱や光などのエネルギーを与えて反応させる場合が多いが、触媒を使いこの山を低くし効率よく反応させることも可能である。

触媒は、反応途中に分子構造上組み込まれることもあるが、得られた生成物の分子構造には組み込まれない、それが触媒である。

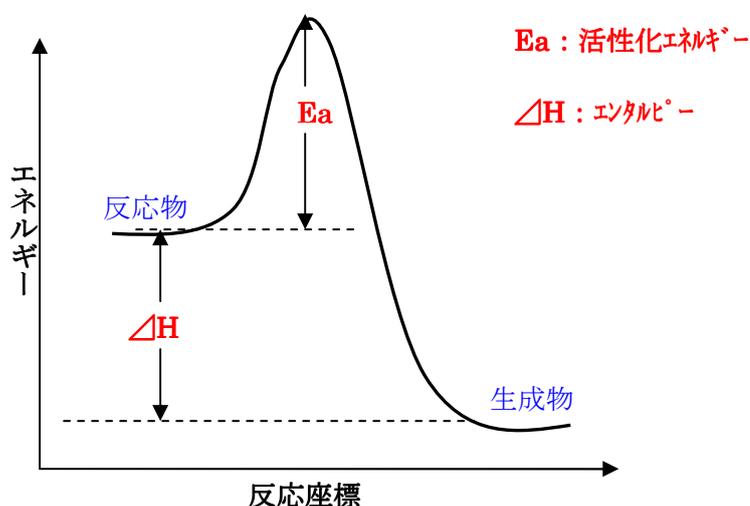


図 1

## 2) エンタルピーとエントロピーについて

エンタルピーとは、反応物から生成物に変化するときに、どれだけエネルギーを放出するかまたは吸収するかを定量的に表した数値である。図 1 の  $\Delta H$  がそれにあたる。

図 1 の例の場合、反応物より生成物の方がエネルギーが低いいため、 $\Delta H$  は負となりこの反応は余分なエネルギーを放出する、**発熱反応**である。

逆に、生成物のエネルギーが反応物よりも高い場合は、 $\Delta H$  は正となり、**吸熱反応**となる。

エントロピー (S) とは、物質の乱雑さをあらわし、反応によって引き起こされる分子の乱れ、無秩序さを意味します。

エントロピーが減少する、つまり乱雑さが減少するということは ( $\Delta S$ : 負)、2 個の反応物が 1 個の生成物となることを意味します。

また、別の観点で説明すると、2 つの物質がくっつくようなイメージである。



逆に、エントピーが増大する、つまり乱雑さが増大するという事は ( $\Delta S$ : 正)、1 個の反応物が、2 個の生成物になることを意味します。

これは、くっついていた 2 つの物質が離れて自由になるようなイメージである。

物質は、どちらかと言えば、乱雑さが増大する方、自由になる方を好む。



このエンタルピーとエントピーの関係式 (\*) から生成物が得やすいか否かを理解することが可能である。

これは、化学平衡が反応物系、生成物系のどちらに有利かを判断することができるのである。

$$\Delta G \text{ (自由エネルギー)} = \text{(生成系の自由エネルギー)} - \text{(反応系の自由エネルギー)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ ----- (*)}$$

(T: 絶対温度 K)

(\*) の式で

温度 T が一定の場合、

- ・  $\Delta G < 0$  の時: 生成系に有利 ( $\Delta S$  が正で大きい)
- ・  $\Delta G > 0$  の時: 反応系に有利 ( $\Delta S$  が負で小さい)
- ・  $\Delta G = 0$  の時: 反応物、生成物の濃度は等しい

次回は、高分子化学材料、です

つづく