

安定で高性能なパラジウム触媒前駆体の開発

パラジウム (Pd) 触媒は、有機合成において最も重要な触媒の一つであり、鈴木・宮浦カップリングや Buchwald-Hartwig 反応などのクロスカップリング反応に広く利用されています。これらの反応は医薬品、有機 EL 材料、太陽電池材料などの合成を支えており、現代の有機材料化学や創薬研究に欠かせない技術となっています。しかし、高活性な Pd 触媒の多くは空気や水分に対して不安定であり、取り扱いや保存の際に不活性ガス雰囲気が必要とします。また、空気に安定な Pd(II) 前駆体から活性種である Pd(0) 種を使用時に発生させることもありますが、その活性化過程で配位子の分解や反応基質の消費などの副反応が起こり、反応の効率が低下する場合があります。これらの問題は、研究室レベルだけでなく工業プロセスにおいても再現性や操作性の面で課題となっています。

本研究では、「安定性の向上」と「副反応を伴わない迅速な活性化」という要求を同時に満たす Pd 触媒前駆体の開発を目指し、Pd 中心を二つのベンゼン環によって保護した Pd(II) 触媒前駆体を設計しました。実際に合成してその性質を調べたところ、空気中で長期間安定に保存できることを見いだしました (図 1)。一方、使用時にトリ-tert-ブチルホスフィン ($P(t\text{-Bu})_3$) を加えて加熱すると、Pd を保護している二つのベンゼン環部位が脱離し、触媒活性を有する Pd(0) 種へと変換されます。本触媒前駆体では、従来の Pd(II) 触媒前駆体で課題となっていた意図しない副反応を伴うことなく、活性種を生成できる点が大きな特徴です。

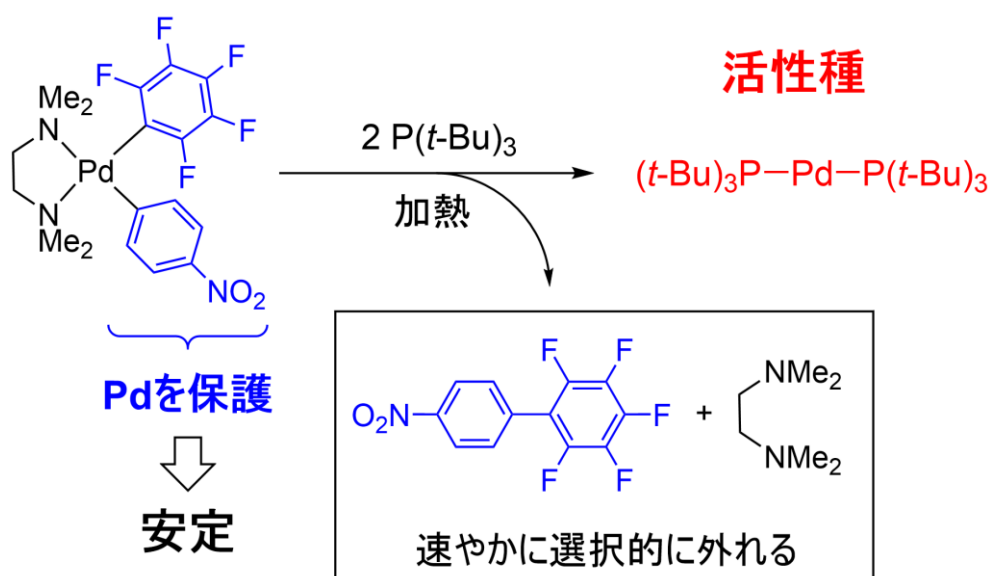


図 1 本研究で開発した触媒の概要：青色で示したベンゼン環が Pd を保護するため、空気中でも安定して存在できます。触媒として使用する際には、カップリング反応に必要な試薬である $P(t\text{-Bu})_3$ を加えて加熱すると、このベンゼン環が外れて活性種 (赤色) が生成して、触媒として機能します。

触媒性能を評価するため、ペロブスカイト型太陽電池に利用される有機電子材料である Spiro-OMeTAD の合成反応に適用したところ、わずか 0.5 mol%の触媒量で 92%という高収率を達成しました（図 2）。さらに、触媒 1 分子が何回反応サイクルを繰り返したかを示す触媒回転数（TON）は 736 に達し、比較対象とした従来の Pd 触媒を大きく上回る結果が得られました（表 1）。これは、新しい触媒前駆体が高い安定性を持つだけでなく、触媒として効率よく機能したことを示しています。

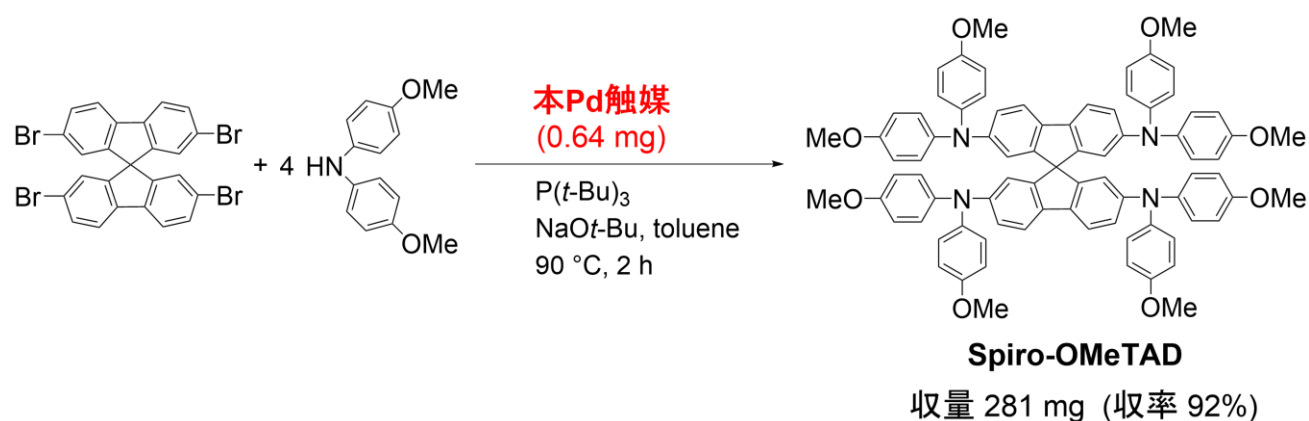
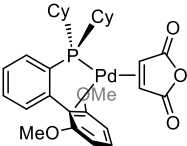


図 2 本 Pd 触媒を用いた材料合成例：本 Pd 触媒を 0.64 mg 用いたところ、ペロブスカイト型太陽電池に用いられる材料である Spiro-OMeTAD が 281 mg 得られました。触媒 1 分子が反応に関わる回数を示す「触媒回転数」は 736 に達し、Spiro-OMeTAD の合成において、これまでに報告されている先行研究と比べて、最高の値を達成しています（表 1）。

表 1 触媒の性能比較

	Pd 触媒	触媒量 / mol%	反応時間 / h	収率 / %	触媒回転数	触媒回転頻度 / h ⁻¹
本研究	本 Pd 触媒	0.5	2	92	736	368
従来技術 1	$Pd_2(dba)_3$	8	12	45	22.5	1.9
従来技術 2	 SPhos-Pd-MAH	1	24	81	324	13.5
従来技術 3	$Pd(OAc)_2$	8	24	75	37.5	1.6

本研究は、「空気中で安定に取り扱えること」と「円滑に触媒活性種を与えること」という、従来は両立が難しかった性質を兼ね備えた Pd 触媒前駆体を実現したものです。今後は、より幅広いクロスカップリング反応への展開や機能性有機材料の合成への応用が期待されます。また、触媒の取り扱いを簡便化しながら高効率な反応を実現できることから、化学プロセスの省資源化や廃棄物削減にも貢献する可能性があります。将来的には、医薬品や電子材料の製造現場で広く利用される実用的な Pd 触媒前駆体へと発展することが期待されます。

本研究の内容はプレスリリースを行いました。詳しくは以下をご覧ください。

<https://www.tsukuba.ac.jp/journal/technology-materials/20260601140000.html>

関連論文

- [*Inorganic Chemistry Frontiers*, **2026**, *13*, 5931-5939.](#)