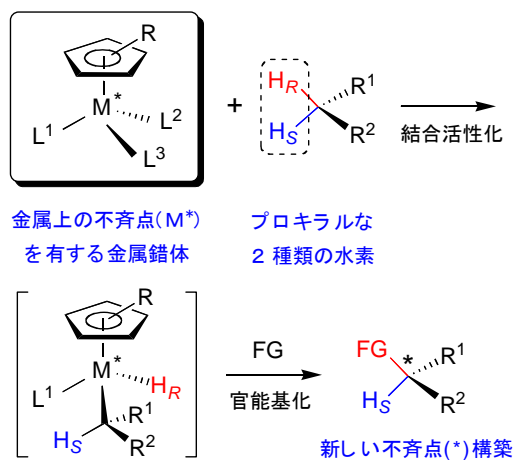


|          |             |
|----------|-------------|
| ディビジョン番号 | 5           |
| ディビジョン名  | 錯体化学・有機金属化学 |

|     |                             |
|-----|-----------------------------|
| 大項目 | 2. 有機金属化学                   |
| 中項目 | 2-3. 有機遷移金属化合物              |
| 小項目 | 2-3-7. 金属上に不斉点を有する遷移金属錯体の化学 |

概要（200字以内）

目的物質を効率的かつ精密に合成するには、金属錯体触媒を用いた不斉合成と結合活性化は欠かせない。しかし、配位子設計の概念が相反しているためその両方を融合した反応系は未開発である。結合の切断および形成に直接関与する金属上に構築した不斉点によって立体を制御するという新しい手法を用いれば、その両方の反応系に有効な金属錯体触媒の創出が可能である。その結果、不斉反応の基質としてアルカンが利用できる。



現状と最前線

地球環境の保全を考慮しつつ有用な物質を思い通り合成するには、遷移金属錯体触媒を用いた不斉合成反応と結合活性化反応は欠かせない。遷移金属錯体を利用して不活性な炭素-水素結合の活性化反応を行うには、高活性な配位不飽和金属種を発生させる、すなわち金属周りの反応場をできるだけ大きくし、炭素-水素結合（反応点）を金属そのものに強引に近づける必要がある。大阪大学の村井先生らのグループによって初めて芳香族炭素-水素結合の触媒的官能基化反応が報告された。これは、カルボニル基やイミン、ニトリル等の官能基に金属を配位させることにより反応点を金属に近づけ、オルトメタル化を利用して炭素-水素結合結合活性化をおこなうのが鍵となっている。これ以降、金属の活性部位近傍の官能基への配位を利用した結合活性化反応が、数多くの研究者により活発に報告されている（最近の総説、G Dyker, Ed., *Handbook of C-H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.）。

一方、官能基を持たない炭化水素の炭素-水素結合を直接活性化させる反応については、いわゆる Pincer 型の配位子を有するイリジウム触媒を用いてアルカンの脱水素を伴うアルケンへの変換反応が、C. M. Jensen や A. S. Goldman らのグループにより報告され、さらに、J. E. Bercaw 教授らによる白金を用いた触媒系、R. A. Periana らによるイリジウム錯体を用いた触媒系へと発展してきた。これら一連の反応系はいずれも、反応系中に高活性な配位不飽和種を発生させるのが鍵である。

ところが、不斉反応に用いられる光学活性配位子を有する遷移金属錯体によって、このような結合活性化反応を引き起こすのは困難である。なぜなら、不斉合成を行うには立体制御をより厳密に行うため金属周りに剛直な不斉空間を構築する必要があり、すなわち、配位子を設計する段階で、金属周りにできるだけ空間を空けることを指向する結合活性化反応と不斉反応とは、全く逆の考え方が必要だからである。これまで報告されている不斉反応と結合活性化を融合した反応例は、D. Sames や R. G. Bergman らによる分子内不斉環化反応などに限られている。ところが、いずれも報告例も反応点（活性化される結合）と発生する不斉点とが離れており、いわゆるプロキラルな2つの炭素—水素結合を認識して選択的に活性化し直接的に不斉点を構築するという例（概要の図参照）は全く報告されていない。

このような相反する概念を同時に満足させるには新しい制御方法を確立する必要がある。それを実現するのが金属上に不斉点を有する金属錯体である。金属上に不斉点を発生させることにより配位子のみで高度な不斉環境を作成するのではなく、結合の開裂および生成を直接行う金属そのものが不斉配位子の役割を果たすことにより、配位不飽和種作成と不斉環境構築を同時に達成することができる。このような金属上に不斉点を有する金属錯体の合成およびその有機合成への応用例は、一時（1980年代から90年代にかけて）活発に報告されていた（例えば、*Chem. Rev.*, **1992**, 92, 965, など）が、一般的な不斉反応に展開されることなく収束してしまった。その理由としては、効果的に金属上に不斉点を発現させる手法が開発されておらず光学活性体を得るには光学分割が必要であったこと、および、金属上の不斉点の安定性が低い（ラセミ化しやすい）などが挙げられる。近年、シクロペンタジエニル配位子上の面不斉を利用すると安定でかつ容易に金属上に不斉点を発生させることができる手法が開発され、合成された金属上に不斉点を有する金属錯体を用いた触媒反応の例も報告されている。

今後、結合活性化反応に有効な中心金属と反応に用いる基質の選択など錯体化学的な基礎的な研究を経て、不斉反応と結合活性化が融合された新しい触媒系の開発へと進展するものと思われる。

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

炭素—水素あるいは炭素—炭素結合活性化反応を引き起こすことができる金属上に不斉点を有する遷移金属錯体の合成方法を確立する。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

金属上に不斉点を有する遷移金属錯体触媒を用いてm不斉合成反応と結合活性化反応が融合された反応系を構築し、不斉触媒反応の基質としてアルカンが利用できるようになる。

#### キーワード

金属上の不斉点    結合活性化    触媒反応    面不斉

(執筆者：      片岡 靖隆      )