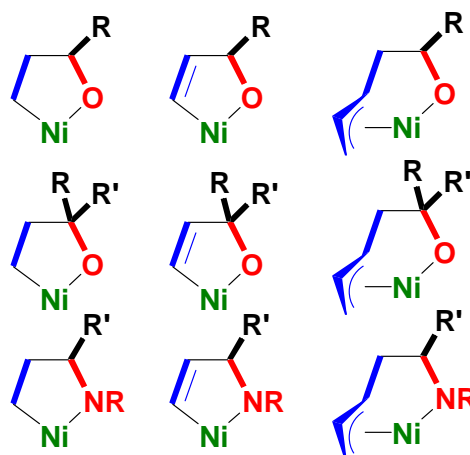


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

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	2-3-9. オキサニッケラサイクル

概要（200字以内）

メタラサイクル形成は以前より広く知られていたが、オキサメタラサイクルは殆ど研究されていなかった。最近、右図に示されるようなオキサニッケラサイクルが合成されるようになり触媒反応の反応機構が実証されると共に、新たな触媒反応の開発にも拍車がかかっている。イミンを用いることで対応するアザニッケラサイクルも生成可能である。今後は二酸化炭素を取り込みオキサニッケラサイクルを効率よく発生させる手法の確立と応用が期待される。

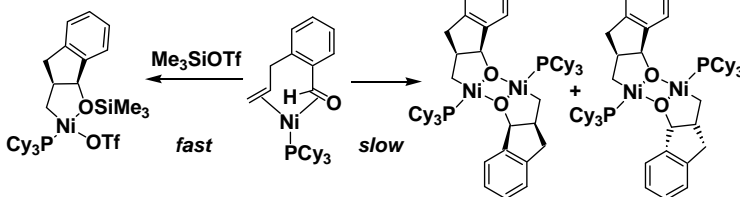


現状と最前線

不飽和炭化水素同士での酸化的環化によるメタラサイクル形成は広く知られており、また多様な触媒反応の鍵中間体としても認識されている。しかし、金属の隣の炭素が酸素に置き換わったオキサメタラサイクルは殆ど研究されていなかった。前周期遷移金属ではいくつかの報告例があったものの親酸素性が非常に高いために効率的な反応中間体とはならなかった。90年代後半になりオキサニッケラサイクルを経由すると考えられる触媒反応が盛んに研究されるようになり、ニッケル上でも酸化的環化によりオキサニッケラサイクルが形成されることが予想されていたが、これを単離同定した例はなかった。^{1, 2}

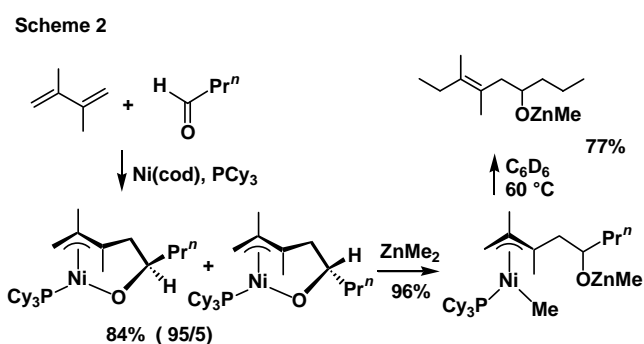
最近になり初めてニッケル上での酸化的環化が単離された錯体を用いて初めて確認された (Scheme 1)。ニッケルに対して炭素-炭素二重結合と炭素-酸素二重結合が同時に η^2 -配位した状態からオキサニッケラサイクルを与える反応である。これは、全ての遷移金属において酸化的環化前と酸化的環化後の両方の錯体の状態を連続して観測した初めての例である。ルイス酸を添加すると飛躍的に酸化的環化の速度が加速される。

Scheme 1

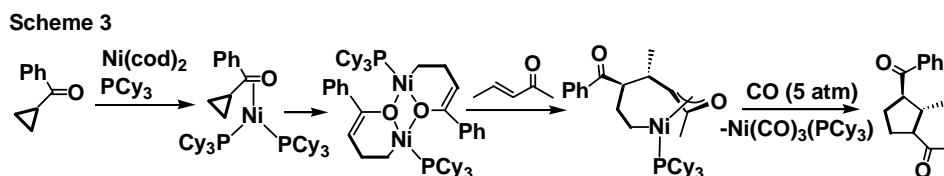


この観測された反応により生成したオキサニッケラサイクル（ニッケラテトラヒドロフラン）は、触媒反応においても仮定されたことはなかった。しかし、アルケンとアルデヒドの組み合わせにおいても酸化的環化が可能であることが示されると直ちに触媒反応へと展開されていた。これは、有機金属錯体の量論反応が触媒反応開発の重要な指針として機能することを如実に示すものである。

ジエン類との反応においては、 η^3 -アリル型錯体を形成した (Scheme 2)。この際に生じる炭素-炭素結合は、容易に逆反応を起こし、炭素-炭素結合の解裂を伴いながらジエンとカルボニル化合物へと戻ってしまう。実際の触媒反応系においては、速度論的に生成した η^3 -アリル錯体を有機亜鉛化合物等で捕捉することで多成分カップリング反応生成物が得られる。



シクロプロピルケトンの酸化的付加によってもオキサニッケラサイクルが生成する (Scheme 3)。この反応では、六員環であるニッケラジヒドロピランが生成するため、酸化的環化のみでは、達成できないバリエーションを与える。ニッケラジヒドロピランはエノンと反応して η^3 -オキサアリル錯体を与える。ここからの還元的脱離により環化付加生成物である五員環化合物を与える。この一連の反応は触媒反応としても進行する。



Reference

- (1) Montgomery, J. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2004**, 43, 3890-3908.
- (2) *Modern Organonickel Chemistry*; Tamaru, Y., Eds.; WILEY-VCH: Weinheim, 2005.

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

二酸化炭素を極めて効率よく取り込みながらオキサニッケラサイクルを発生させ合成反応に応用する手法の確立

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

大気中での取り扱いが困難なオキサニッケラサイクルを大気中でも容易に取り扱う事のできる反応場の構築

キーワード

オキサニッケラサイクル、酸化的環化、カルボニル化合物、二酸化炭素

(執筆: 生越 専介)