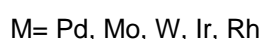
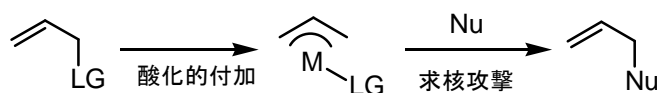


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-1. C-C 結合生成
小項目	3-1-9. π -アリル金属を用いる反応

概要（200字以内）

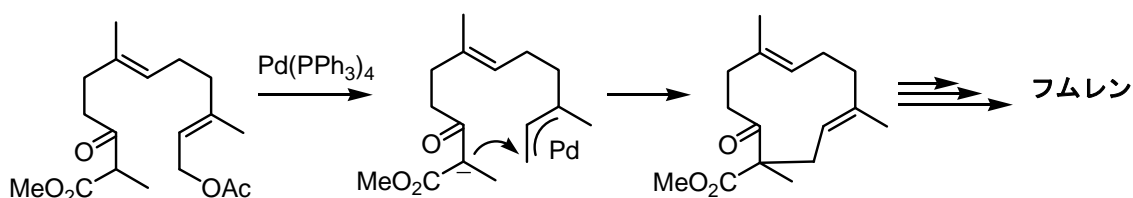
アリル化合物の酸化的付加反応によって π -アリル遷移金属錯体を中間体として生成し、金属上の π -アリル基が、炭素求核剤と反応しアリル化した生成物が得られる。アリル基に含まれるアルケン部位を用いてさらなる分子変換が可能であり、炭素骨格合成法として極めて重要である。現在有機合成に最もよく用いられているのは、パラジウム触媒によるアリル化反応である。キラルな配位子を用いた不斉炭素-炭素結合生成も行われている。



現状と最前線

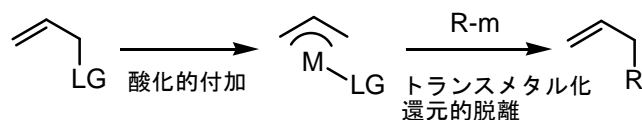
現状

π -アリル遷移金属錯体は、アリル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$) の三つの炭素が4電子2座配位として金属に配位している。アリルエステルやアリルハロゲン化物の酸化的付加反応によって π -アリル遷移金属錯体を中間体として生成し、金属上の π -アリル基が、炭素求核剤と反応しアリル化した生成物を与える。その際に中心金属の還元的脱離が進行するので、アリル化反応は触媒反応として行うことができる。アリル基に含まれるアルケン部位を用いてさらなる分子変換が可能であり、炭素骨格合成法として極めて重要である。分子間反応だけでなく分子内閉環反応にも用いられている。



現在有機合成に最もよく用いられているのは、パラジウム触媒によるアリル化反応である。アリル酢酸エステルやアリル炭酸エステルをアリル化剤として用い、パラジウム0価錯体への酸化的付加により π -アリルパラジウム(+2)中間体が生成する。炭素求核剤として、

ソフトなカルボアニオンである活性メチレン化合物やケトンのエノレートが用いられる。これらの炭素—炭素結合生成反応の触媒としては、パラジウム以外にモリブデン、タングステン、イリジウム、ロジウム、ルテニウムなどが用いられている。ハードなカルボアニオンである有機スズ化合物、有機ケイ素化合物、有機ホウ素化合物などの有機典型金属化合物も炭素求核剤として用いられる。これらの反応の触媒としては、パラジウムとニッケルが用いられている。

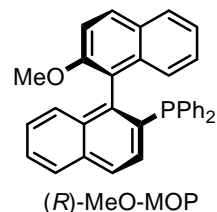
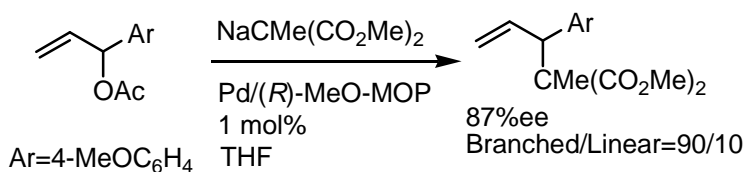


R=アリール、アルケニル M= Pd, Ni
 m=Sn, B, Si LG= X, OAc, OCO₂Me

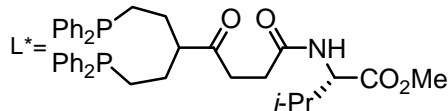
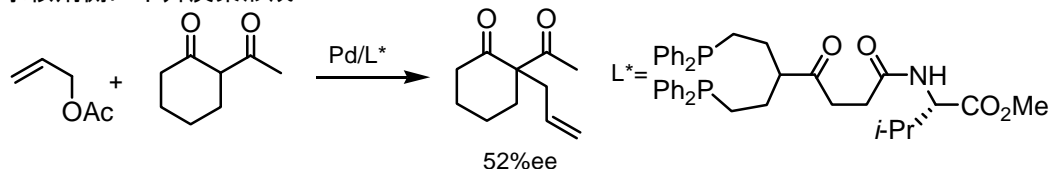
最前線

キラルな配位子を用いて不斉炭素—炭素結合生成が行われている。アリール基側に不斉炭素を構築する場合と炭素求核剤側に不斉炭素を構築する場合がある。得られたキラルな生成物は、種々の生理活性化合物の合成中間体として用いられている。

アリール基側に不斉炭素形成



求核剤側に不斉炭素形成



J. Tsuji “Palladium Reagents and Catalysts” John Wiley & Sons, 2004, p 431.

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

- 非対称 1,3-二置換π-アリール基への求核攻撃の位置選択性の完全な制御
- π-アリール基の中心炭素への求核攻撃によるシクロブタン環の触媒的合成
- アリル化を用いる第2級アリルエステルの速度論的光学分割
- ヒドロキシ基を脱離基とするアリルアルコールによるアリル化

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 非対称 1,3-二置換アリルエステルの位置及びエナンチオ選択的炭素—炭素結合形成

キーワード

アリル化、パラジウム、エノレート、辻—Trost 反応、

(執筆: 武内 亮)