

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	3-1-14. オレフィンメタセシス反応

概要（200字以内）

遷移金属アルキリデン錯体を触媒として炭素-炭素二重結合の切断と生成を伴うアルケンの組み換え反応、すなわちオレフィンメタセシスが起こる。この反応は、Schrock および Grubbs らにより高活性な

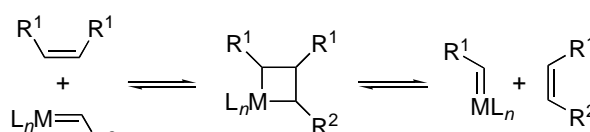


図 1. Chauvin 機構

アルキリデン触媒が合成単離されたことを契機として、過去 10 年間に飛躍的な発展を遂げた。閉環メタセシス、エンインメタセシス、交差メタセシス、開環交差メタセシスなどさまざまな反応形式が考案され、有機合成に必要不可欠な手法として、今後ますますその用途を拡大していくものと考えられる。

現状と最前線

オレフィンメタセシスは炭素-炭素二重結合の切断と生成を伴うアルケンの組み換え反応である。遷移金属により触媒され、アルキリデン錯体（カルベン錯体）とアルケンとの [2+2] 付加環化によるメタラシクロブタンの形成と開裂を繰り返して進行する（Chauvin 機構）。モリブデンやタングステンにアルキルアルミニウムなどの添加物を組み合わせた触媒を用いて石油化学や高分子合成に利用されてきたが、有機合成に本格的に応用されるようになったのは 1990 年代に Schrock および Grubbs らによって高活性なアルキリデン触媒が合成単離されたことによる。特に、官能許容性に優れた Grubbs 触媒（2, 3）の登場によりオレフィンメタセシス反応の適用範囲は一気に拡大された。（2005 年度ノーベル化学賞受賞）

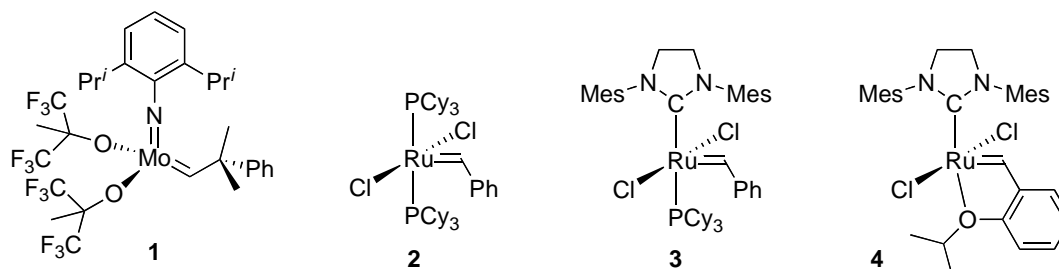


図 2. 代表的なオレフィンメタセシス触媒

<p>反応はアルケン基質の種類と組み合わせによりいくつかの形式に分類され、有機合成反応としては、閉環メタセシス(1, 2式)、交差メタセシス(3, 4式)、開環交差メタセシス(5式)が代表的である。アルケンとアルキンを組み合わせた2式と4式の反応ではジエンが得られ、特にエンインメタセシスとよばれている。閉環メタセシスは中員環および大員環化合物の合成に有用であり、天然物合成や医薬品合成に数多く利用されている。交差</p>	<p>(1) $\text{Cycloalkene} \xrightarrow[\text{-C}_2\text{H}_4]{\text{catalyst}} \text{Cycloalkene}$</p> <p>(2) $\text{Cycloalkyne} \longrightarrow \text{Cycloalkene}$</p> <p>(3) $\text{R}^1\text{CH=CH}_2 + \text{R}^2\text{CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{-C}_2\text{H}_4]{\text{catalyst}} \text{R}^1\text{CH=CH-CH=CHR}^2$</p> <p>(4) $\text{R}^1\text{CH=CH}_2 + \text{R}^2\text{C}\equiv\text{C} \longrightarrow \text{R}^1\text{CH=CH-CH=C(R}^2\text{)}$</p> <p>(5) $\text{R}^1\text{CH=CH}_2 + \text{Cycloalkene} \longrightarrow \text{R}^1\text{CH=CH-Cycloalkene}$</p>
<p>メタセシスは官能基化アルケンやジエンの合成に、開環交差メタセシスは光学活性なアルキリデン触媒と組み合わせてエナンチオ場選択的な不斉合成にそれぞれ応用されている。</p>	
<p>Schrock 触媒 (1) と Grubbs 触媒 (2, 3) には、不斉触媒、水溶性触媒、フルオラスケミストリー用触媒、固定化触媒など、様々なバリエーションが考案されているが、たとえば、触媒 4 は反応後の回収再利用を目的として触媒 3 から誘導化されたもので、Hoveyda-Grubbs 触媒とよばれている。</p>	
<p>モリブデンやタングステン触媒を用いてアルキンの炭素-炭素三重結合を切断して組み替えるアルキンメタセシス反応が実現されている。オレフィンメタセシス反応と比較して官能基許容性に問題を残すものの、革新的な有機合成反応として注目される。</p>	
<p>参考書</p> <p>(1) R. H. Grubbs, ed., “Handbook of Metathesis”, Wiley-VCH, Weinheim (2003); Vol. 1–3.</p> <p>(2) T. Hiyama, D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree, eds., “Comprehensive Organometallic Chemistry III”, Elsevier, Oxford (2007); Vol. 11, Chapter 11.06–11.08.</p>	
<p>将来予測と方向性</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> (E)-(Z)制御可能なオレフィンメタセシス触媒の開発 官能基許容性に優れたアルキンメタセシス触媒の開発 ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> 元素戦略の概念に基づく普遍金属触媒の開発 炭素-ヘテロ元素多重結合の構築が可能なメタセシス触媒の開発 	
<p>キーワード</p>	
<p>メタセシス、アルケン、エンイン、アルキン、アルキリデン錯体、カルベン錯体</p>	

(執筆者：小澤 文幸)