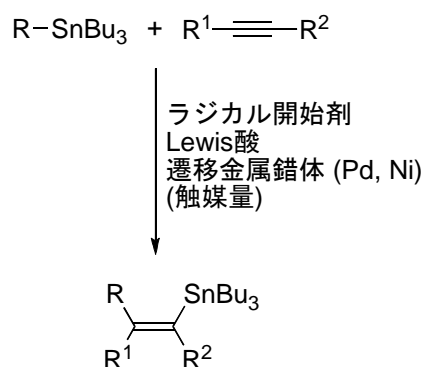


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-2. C-X 結合生成
小項目	3-2-3. C-Sn (三重結合への付加)

概要

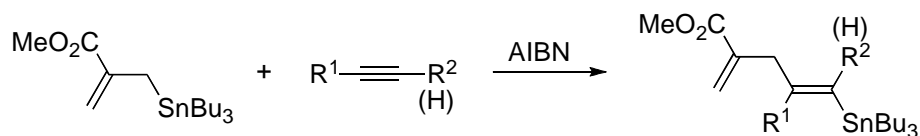
適度な反応性を持ちながら官能基選択性が高く取り扱いが容易なアルケニルメタルであるアルケニルスズを与えるアルキンのカルボスタニル化は、最近 10 年間で大きく発展し、多置換アルケンに立体および位置選択的に得る有力な手段の一つとなっている。様々な有機スズ化合物の炭素-スズ結合が、触媒量のラジカル開始剤・Lewis 酸・遷移金属錯体によって効果的に活性化され炭素-炭素三重結合に付加し、新たな炭素-スズ結合が形成される。



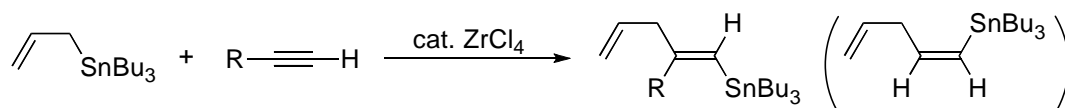
現状と最前線

アルキンのカルボメタル化反応、すなわちアルキンに対する有機金属化合物の付加反応では、炭素-炭素結合と同時に官能基変換の足掛かりになる炭素-金属結合が形成されアルケニルメタルが得られるので、アルケンに母核とした複雑な炭素骨格の構築に有効である。中でも、適度な反応性を持ちながら官能基選択性が高く取り扱いが容易なアルケニルスズを与えるアルキンのカルボスタニル化反応の有機合成上の意義は大きい。反応性が低い炭素-スズ結合を活性化し炭素-炭素三重結合に付加させる効果的な方法が知られていなかったため、約 10 年前まで未開拓の反応であったと言える。1996 年にラジカル開始剤を用いる方法と Lewis 酸触媒を用いる方法が同時期に報告されたのち、パラジウムやニッケルの錯体を触媒とする反応が開発され、いまや最も適用範囲の広いアルキンのカルボメタル化反応の一つとなっている。

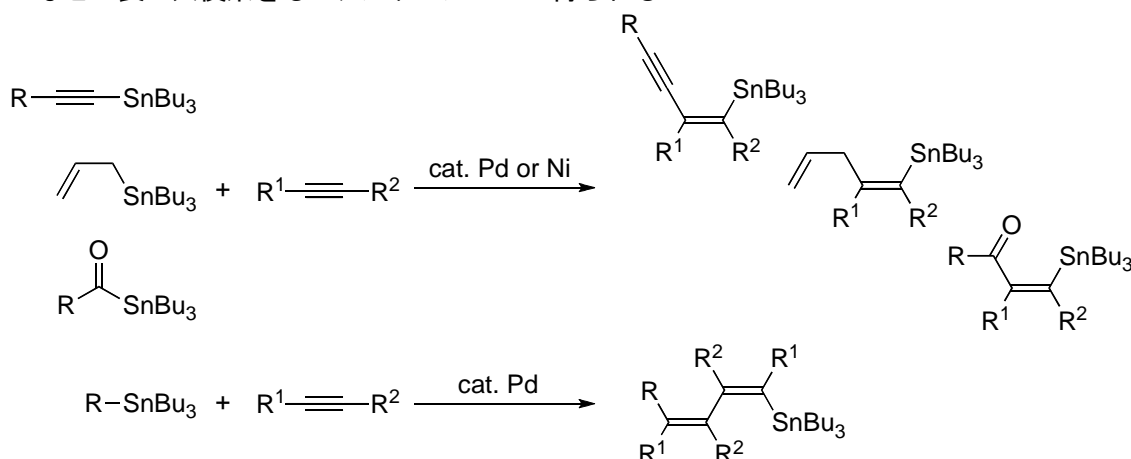
ラジカル開始剤によるアリルスズの炭素-スズ結合のホモリシスによって生じたスズラジカルをアルキンに付加させると β -スタニルビニルラジカルを経てアリルスタニル化体を得られる。



Lewis 酸触媒を用いる方法によっても、様々な末端アルキンに対してアリルスズを立体および位置選択的に付加させることができる。通常はトランス付加選択性を示すが、アセチレンなど一部のアルキンではシス付加体が選択的に得られる。



遷移金属触媒を用いるカルボスタニル化は、炭素-スズ結合がパラジウム 0 価錯体に酸化的付加するという、同結合の新しい活性化法の発見を基に開発された。その後ニッケル触媒も炭素-スズ結合の活性化に有効であることがわかり、アルキニル・アリル・アシルスズなど様々な有機スズ化合物が種々のアルキンに付加することが明らかにされた。パラジウム触媒とニッケル触媒はアルキンの適用範囲に関して相補的で、これらを使い分けることで電子的環境の異なる様々なアルキンに有機スズ化合物を付加させることができる。さらにパラジウム触媒の配位子を工夫すると、アルキンのカルボスタニル化がアルキンの二量化を伴って進行することも明らかになった。この反応は有機スズ化合物に関する適用範囲が極めて広く、アルキニル・アルケニル・アリールスズなどがアルキンに立体および位置選択的に付加し、共役トリエニルスズなどの長い共役系をもつアルケニルスズが得られる。



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

特殊な場合を除いてうまくいっていない、アリールスズ・アルケニルスズのアルキンに対する付加反応

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

カルボスタニル化とそれに続くスタニル基の変換反応を連続して行うことによって、毒性面で工業的レベルの合成に不向きとされるスズの使用量を触媒量に減らす系の開発

キーワード

カルボメタリ化, 付加反応, 有機スズ化合物, アルケン合成, 遷移金属触媒

(執筆者: 白川英二)