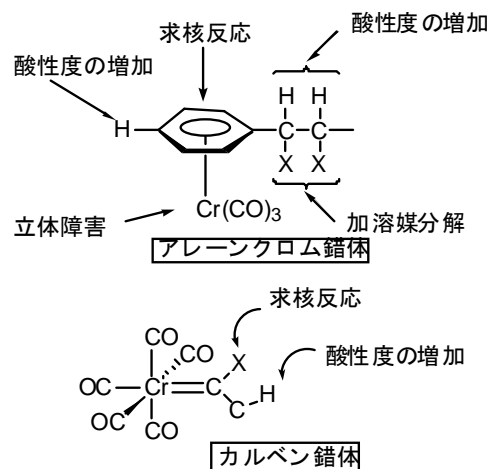


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-4. 6族元素化学
小項目	10-4-1. Cr

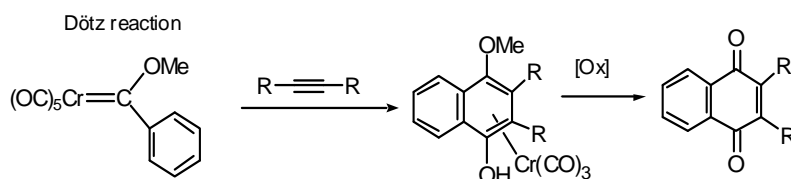
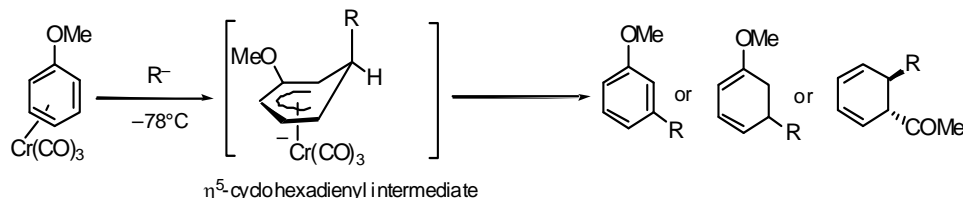
概要（200字以内）

クロムを用いる有機合成はアレーンクロム錯体とカルベン錯体に大別でき、各々特徴ある有機合成が展開されている。本来芳香族化合物には光学異性体は存在しないが、芳香環上ことなる置換基をもつアレーンクロム錯体には、芳香環面に由来する面不斉が存在する。カルベン錯体も光学活性体として合成できる。芳香環上、リンや窒素原子などヘテロ元素をもつ面不斉アレーンクロム錯体は不斉反応の配位子としての利用もできる。

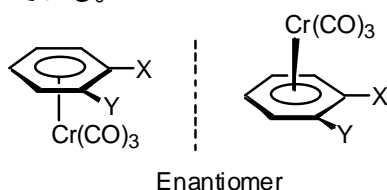


現状と最前線

【背景】アレーンクロム錯体は遷移金属の強い電子求引性にもとづき、本来の芳香族化合物ではおこりえない芳香環への求核反応など興味ある反応が数多く知られている。さらに、芳香環の一方の面が遮蔽されているので、反応は立体選択的におこる。一方、カルベン錯体はアルキンとの熱反応でヒドロキノンを(Dötz反応)、イミンとの光反応で $\beta$ -ラクタムを与えるなど興味ある反応が多く知られている。これら遷移金属錯体は光学活性体として合成できるので、反応生成物も光学活性体として得られる。



【現状】アレーンクロム錯体およびカルベン錯体を用いる興味ある有機合成は数多く展開されてきた。光学活性アレーンクロム錯体を得る最も一般的な方法は、ラセミ体の光学分割である。等量の不斉源を用いてジアステレオ選択的な反応で面不斉アレーンクロム錯体を光学活性体として合成する方法も知られているが、基質が限定されており更なる有効な反応の開発が望まれる。また芳香環の一方の面のみを錯体化し、キラルアレーンクロム錯体を得る反応の開発が待たれる。一方、触媒的不斉反応でアレーンクロム錯体を得る反応例は 2~3 例しか知られておらず今後の課題である。種々の官能基をもつアレーンクロム錯体を効率良く合成する方法論の開発は今後の研究に期待されている。



光学活性アレーンクロム錯体を触媒反応の配位子として用いる不斉触媒反応は、共役ジエンの 1, 4-還元や不斉炭素—炭素生成反応などいくつか報告されているが、特色ある反応は数少ない。

一方、カルベン錯体はヘテロ原子で安定化され求電子的である Fischer 型カルベン錯体と、アルキリデン基をもつ求核的な Schrock 型カルベン錯体があるが、有機合成に幅広く利用されているクロム元素をもつカルベン錯体は安定な Fischer 型カルベン錯体がほとんどである。Fischer 型クロムカルベン錯体の有機反応は、基質の構造上の相違や反応条件および反応させる試薬の構造等により、多岐にわたる反応性生物を与える。反応機構が未だに解明されていないこともある。単一の生成物を収率良く与え有機合成に幅広く利用するためさらなる研究が必要である。さらに、芳香環とカルベンの両方にクロムをもつ複核錯体の有機合成が報告されている。複核錯体では両方のことなる性質により興味ある有機合成が期待される。

#### 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
  - ・ 種々の官能基を有する光学活性アレーンクロム錯体の合成法の開発
  - ・ 触媒反応での面不斉アレーンクロム錯体の合成
  - ・ 面不斉アレーンクロム錯体を配位子として用いる特色ある触媒的不斉反応の開発
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

これらクロム錯体を有機合成に用いられるのは化学量論的な反応である。クロム錯体が触媒反応で進行することが可能となるか、あるいはこれらクロム錯体を合成するための出発原料になるクロムヘキサカルボニルが効率良くリサイクルできれば、これらクロム錯体の有機合成への利用がより一層発展することが期待できる。

#### キーワード

アレーンクロム錯体、クロムカルベン錯体、複核錯体、面不斉

(執筆者： 植村 元一 )