

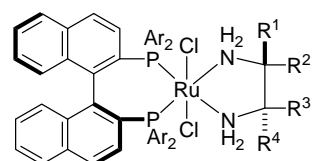
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-6. 8族元素化学
小項目	10-6-1. Fe, Ru

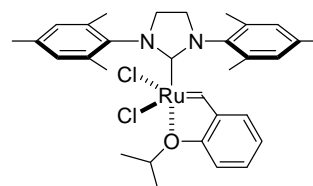
#### 概要（200字以内）

元素戦略により、1990年代後半から鉄触媒に関する研究が急速に発展した。現在では、アルドール反応、マイケル付加反応、酸化反応をはじめとして、Nazarov 環化反応、Barbier 型反応、カルボメタル化反応、クロスカップリング反応、および [2 + 1] から [4 + 4] に至る多様な付加環化反応の触媒として用いられている。

一方、ルテニウム錯体触媒を用いる有機合成化学は、近年、成熟期を迎え、野依良治教授と Robert H. Grubbs 教授が 2001 年と 2005 年に相次いでノーベル化学賞を受賞した。野依教授は BINAP ルテニウム錯体触媒を用いる不斉水素化反応を、また Grubbs 教授は、ルテニウム—カルベン錯体を触媒とする開環メタセシス重合および閉環メタセシス反応を開発し、有機合成化学および全合成の戦略を革新した。



(S)-BINAP/(S)-diamine-Ru<sup>II</sup> catalyst



Grubbs-Hoveyda catalyst

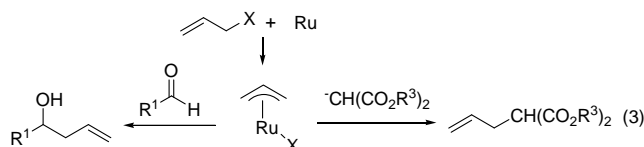
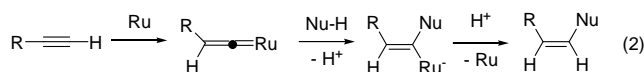
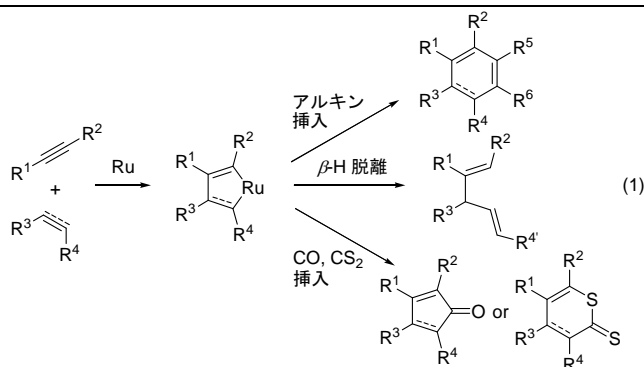
#### 現状と最前線

鉄は第8族第1遷移系列に属する金属であり、その埋蔵量の豊富さ、毒性の低さから均一系触媒として長年興味を持たれてきたが、触媒サイクル構築に必要な電子状態の制御が困難であり、その触媒化学の開発は遅れた。しかしながら、近年の有機金属化学の発展により、1990年代後半から鉄触媒に関する研究が急速に発展した。現在では、アルドール反応、マイケル付加反応、酸化反応をはじめとして、Nazarov 環化反応、Barbier 型反応、カルボメタル化反応、および [2 + 1] から [4 + 4] に至る多様な付加環化反応の触媒として用いられている。最近のトピックスとしては、鉄触媒を用いる芳香族、脂肪族ハロゲン化物と Grignard および亜鉛反応剤とのクロスカップリング反応、およびエチレンに代表されるアルケンの重合（ATRP 反応）が挙げられる。

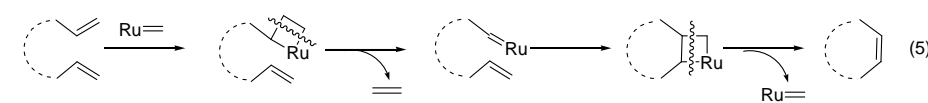
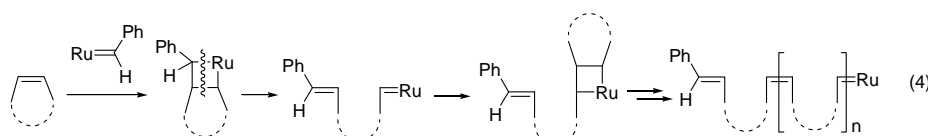
ルテニウムは、鉄と同じ第8族元素であり、第2遷移系列に属する。−2価から+8価までの広い酸化状態、およびそれに応じた多様な配位様式を取る。その結果、ルテニウム錯体を触媒に用いる有機合成反応は多岐にわたり、現在、発展期を迎えている。主なルテニウム触媒反応としては、1) 酸化的環化によるメタラサイクル錯体を中間体とする炭素—炭素結合生成反応（式1）、2) 末端アルキンの 1,2-水素移動によるビニリデン錯体を經由する反応（式2）、3) π-アリルルテニウム錯体のアンビフィリックな反応性を利用した反応（式3）、4) 酸化反応、5) 還元反応、6) アルケンメタセシス反応、7) sp<sup>2</sup> 炭素—水素結合切断/カップリング反応、

8)  $sp^3$  炭素—炭素結合切断/カップリング反応、9) ルイス酸触媒反応 (Diels-Alder 反応、1,3-双極子付加環化反応、向山アルドール反応、Claisen 転位) 等が挙げられる。

ルテニウム錯体の触媒化学に関する最近のトピックスとしては、まず、2001年にノーベル化学賞を受賞した野依良治教授らにより開発された BINAP ジアミン  $Ru^{II}$  錯体による単純ケトンの不斉水素化反応が挙げられ、TON は10万を超える。また 2005 年にノーベル化学賞を受賞した Robert H. Grubbs 教授らが合成したルテニウム—カルベ



ン錯体は、開環メタセシス重合 (ROMP、式4) および閉環メタセシス (RCM、式5) に高い触媒活性を示し、



官能基許容性が広い。Grubbs 触媒の発見により、ルテニウム錯体触媒は有機合成化学のみならず、高分子化学や医薬品合成といった多様な分野に用いられるようになった。特に中、大員環合成に有効であったインパクトは大きく、天然物の全合成戦略を革新した。

1) Bolm, C.; Legros, J.; Paih, J. L.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.

2) Murahashi, S.-I. (Ed.) In *Ruthenium in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.

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

他の金属錯体の代替ではなく、鉄触媒でのみ進行する新しいタイプの有機合成反応の開発  
エチレンのオリゴメリゼーションを中心とした炭素数6および8の鎖状 $\alpha$ -オレフィンの高選択的合成法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

鉄あるいはルテニウムの高いヘテロ原子親和性を利用した水の触媒的活性化  
末端アルケンからの直鎖アルコールの触媒的合成法の開発

キーワード

鉄、ルテニウム、触媒、メタセシス、不斉水素化

(執筆者：近藤 輝幸)