

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	10-8. 10 族元素化学
小項目	10-8-1. Ni

概要（200字以内）

ニッケルは、安価でありオレフィンの水素化触媒として重要である（植物油からのマーガリンやショートニングのような食用脂肪の製造）。エチレンのオリゴメリ化による1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン(SHOP 法)やブタジエンと青酸からのアジポニトリル(ナイロン 6,6 の原料)の合成触媒としても重要である。最近ではクロスカップリングにより、ほぼ全てのタイプの炭素-



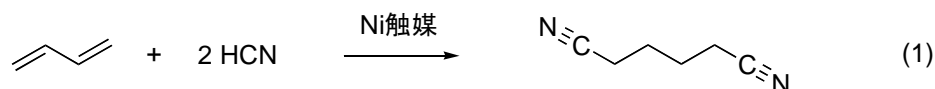
図1. ブタジエンの三量化によるシクロソドデカトリエン合成におけるニッケル錯体中間体（プロペラ型）

炭素結合 ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$, $C_{sp^2}-C_{sp^3}$, $C_{sp^3}-C_{sp^3}$) の形成が可能となった。最近、オレフィン、アセチレンなどの多重結合を直接、求核的に活性化して、カルボニル化合物への付加を可能とする付加価値の高い反応も開発された。

現状と最前線

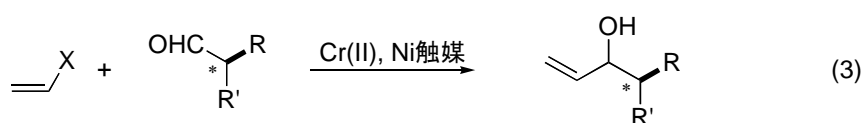
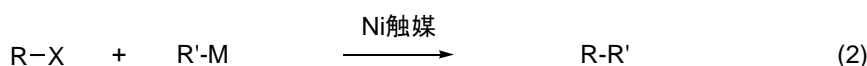
ニッケルは 1751 年、鉱物学者クルンステットにより単離、命名された。ニッケル鉱石は銅鉱石やコバルト鉱石と外観が似ていて、紛らわしい。鉱夫たちはこれを忌み嫌い“悪魔ニッケルの銅”と呼んでいた。ニッケルの名称の由来である。これに対し、同じ白金族のパラジウムは 1803 年、南アフリカの粗白金鉱石から単離されたが、1802 年に火星と木星の間に発見された小惑星パラス（またの名をアテナ：知、豊穡、芸術の女神）にちなんで命名された。“氏より育ち”、ニッケルとパラジウムの両者は有機合成における触媒として多方面に独自の存在感をしめしている。

化学工業の見地からは、その安価さのゆえに（価格比は、ニッケル/パラジウム/白金=約 1/20/50）、オレフィンの水素化触媒として重要である。サバティエは植物油からのマーガリンやショートニングのような食用脂肪の製法（油から脂肪への硬化）の開発により 1912 年にノーベル化学賞を受賞。エチレンのオリゴメリ化による 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン (SHOP 法、Shell Higher Olefin Process) やブタジエンと青酸からのアジポニトリル(ナイロン 6,6 の原料)の合成も重要である（式 1）。本法によりアジポニトリルの世界需要の 75%が賅われているという。

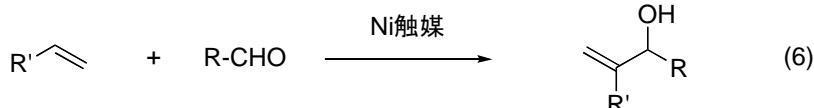
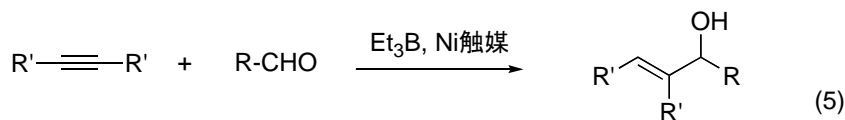
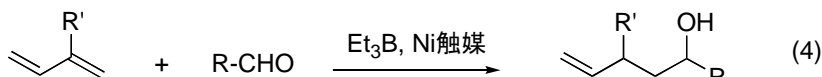


SHOP 法や図 1 に示した如く、他の遷移金属と同様ニッケルは工業用素材である不飽和炭化水素（エチレン、ブタジエン、アセチレンなど）の 2 量化、3 量化、…、ポリメリ化触媒として、個性的な機能を発揮する。

ニッケルが関係する精密有機合成におけるブレークスルーは 2 つあり、両者とも日本人化学者が関与している。1 つは、熊田-玉尾-Corriu クロスカップリング(式 2)で、最近の研究により、ほぼあらゆる組み合わせの RX と R'M で $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, $C_{sp^2}-C_{sp^3}$, $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 結合の形成が可能となった。他の 1 つは、野崎-檜山-岸反応である(式 3)。官能基選択性、許容性が高く、光学活性アルデヒドをラセミ化しないということで、天然物の全合成に広く用いられている。



他の遷移金属と比べて、ニッケル触媒反応の最大の特徴は、オレフィン、アセチレン多重結合を直接、求核的に活性化し、カルボニル化合物との反応を進めることであろう(式 4-6)。これらの反応は、この 10-15 年の間に急速に開発された。既存の方法では、量論量の典型有機金属や有機ハロゲン化合物が必要であり(式 2, 3 の M や X)、経済性が悪く、環境に大きな負荷を与えることが問題であった。



参考文献 : Y. Tamaru (Ed): Modern Organonickel Chemistry, Wiley, 2005.

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

オレフィン、アセチレンの求核活性化はポリマー、ファイン化学工業において重要であり、更なる開発が望まれる。これらの反応では基質/触媒比が低く、大幅な改良が必要であろう。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

他の遷移金属触媒反応においては、不斉合成は大きい成果を挙げている。ニッケル触媒反応については余り例をみない。付加価値の高い、この分野の進展が望まれる。

キーワード

ニッケル、触媒反応、クロスカップリング、アルケン、アルキン、求核活性化

(執筆者 : 田丸良直)