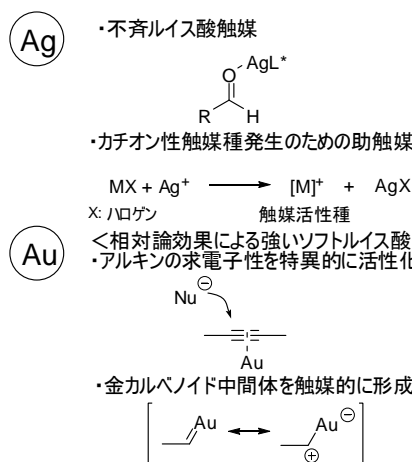


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-9. 11 族元素化学
小項目	10-9-2. Ag, Au

概要（200字以内）

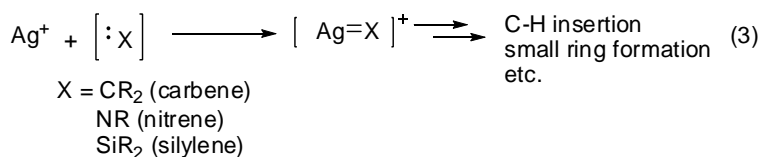
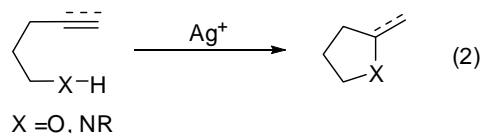
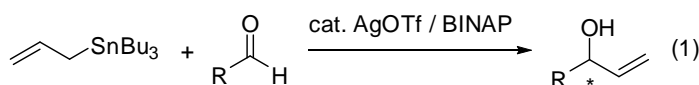
銀触媒反応は不斉ルイス酸反応のみならず、近年はカルベン・ニトレン移動反応の触媒や他の金属触媒反応の助触媒として幅広く利用されている。また金触媒反応の報告例が近年急増している。金原子の相対論効果によるアルキン求電子性の活性化と金カルベノイド中間体の触媒的形成を鍵とする環化異性化反応、付加反応などの多様な分子変換プロセスが開発され、複雑な骨格を有する化合物を原子効率的に合成する手法を提供している。



現状と最前線

＜銀＞銀錯体のルイス酸性に基づく反応開発は BINAP-Ag 系などのキラルルイス酸性銀触媒反応へ展開され、不斉アリル化（式1）、不斉アルドール、不斉ニトロソ変換反応などが達成された。また炭素炭素多重結合への分子内付加反応の触媒としても利用されている（式2）。近年相次いで報告されている銀触媒によるカルベン、ニトレン、及びシリレンの移動反応は不活性な化学結合の変換が可能な合成手法である（式3）。

さらに遷移金属触媒反応の進展とともにカチオン性活性触媒種の発生のための助触媒としての銀錯体の需要が高まっている。特にカウンターアニオン種が反応に大きく影響を及ぼすためその供給源として多様な銀錯体を利用されることとなった。



＜金＞長年金錯体は触媒として不活性と見なされ有機合成での利用は限定的であった。しかし近年、金が相対論効果によりソフトな求電子試薬と強く活性化する“ソフトルイス酸触媒”という特性を有することが明らかになり、これに基づく多様な分子変換反応が開発された。金錯体はアルキンへ高い親和性(alkynophilicity)を示すため、活性化されたアルキン部位(図1、

A)への求核攻撃を触媒サイクルの開始過程とする触媒反応が圧倒的に多い。また隣接するカチオンに対して適度な逆供与性を示すため金カルベノイド中間体(B)を触媒的に形成することが特徴的である。金錯体は一般に酸化還元を受けづらく空気中での安定な取り扱い可能であると共に酸化的付加/還元的脱離を経由する反応とは異なる反応特性を示す。近年報告された反応は主に環化異性化反応(式4)、環化付加反応(式5)、付加反応(式6)に分類され、高度に複雑な骨格を有する化合物を触媒的に合成できる。またプロパルギルエステルからの金カルベノイド中間体の発生を鍵過程とする反応が相次いで報告されている(式7)。また金ナノクラスターを触媒として利用する反応開発も注目すべき研究動向である。金触媒反応は黎明期を迎えている。

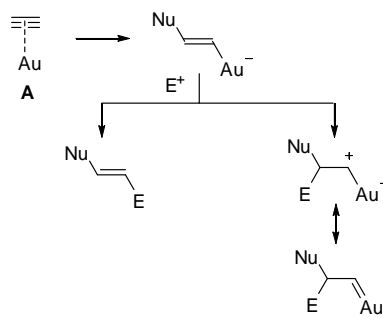
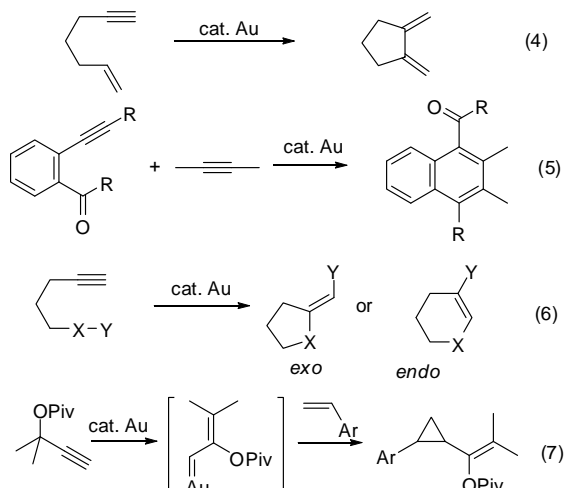


図1、金触媒反応の一般的プロセス



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
- ・ 直線2配位金錯体の構造的特徴に適合する配位子の設計と不斉触媒反応の開発
- ・ 炭素炭素二重結合の活性化を鍵とする銀、金反応系の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 金—金相互作用(aurophilicity)に基づく多核金錯体触媒系の開発
- ・ 低濃度高活性あるいは回収可能な銀・金触媒の開発

キーワード

ソフトルイス酸、カルベン移動反応、アルキン親和性、金カルベノイド中間体、金ナノクラスター触媒

(執筆者：中村達)