

ニッケル(0)を触媒とするオレフィンのエノンへの直接共役付加反応

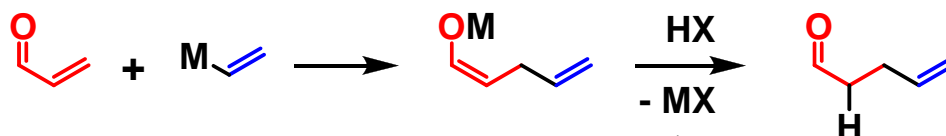
(大阪大学大学院工学研究科) 端場俊文・大橋理人・生越専介

医薬品や天然物、化学製品などの日常生活に不可欠な物質を合成する過程において、共役付加反応は幅広く利用されている。 β -位に炭素—炭素二重結合を導入するには、例外なく対応するビニル金属化合物が必要とされている(Scheme 1)。しかし、反応の最終段階において、基質と等量の金属塩を除去する必要があり、使用した金属が不用物として廃棄されてしまう。

当研究グループでは、ニッケル触媒存在下、オレフィンがエノンに直接共役付加することを見出した(Scheme 2)^[1]。本反応は、水素移動型の炭素—炭素結合形成反応であることから、原子変換効率は100%である。さらに、添加物を全く必要とせず廃棄物を出さないため、グリーンケミストリーの観点からも優れた反応であるといえる。

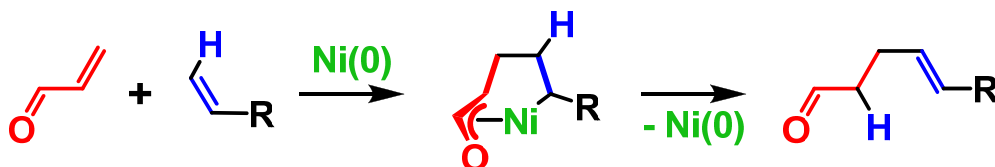
本反応系は、オレフィン側の基質としてスチレン誘導体だけではなく、1-オクテンや1-デセンのような脂肪族オレフィンにおいても適用可能であり、高収率で直接共役付加体が生成した。位置選択的に進行し、単一生成物を与えるという点においても極めて有用な反応である。

Scheme 1. 従来法におけるエノンへの炭素—炭素二重結合の導入



問題点: 大量の金属塩(MX)が廃棄されるため、エネルギー的にロスが非常に大きい

Scheme 2. 本反応によるエノンへの直接的な炭素—炭素二重結合の導入



解決!: 少量のニッケルが触媒として働くので、廃棄物を出さない

[1] S. Ogoshi, T. Haba, M. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10350 (2009)