

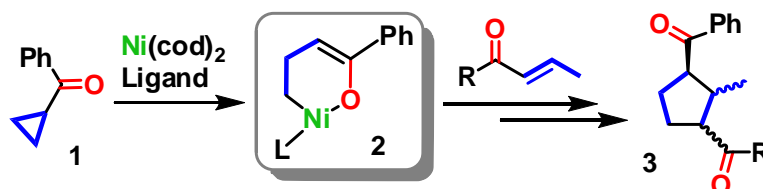
Ni(0)存在下、シクロプロピルケトン類とエノン類の反応

(大阪大学大学院工学研究科) 玉置喬士・長田潤枝・大橋理人・生越専介

シクロペンタン環を与える[3+2]環化付加反応は、有機合成において重要な反応であり、天然物などに含まれる5員環骨格を一挙に得ることができる。[3+2]環化付加反応によるシクロペンタン環の合成法はトリメチレンメタン(TMM)種を経るものが知られており、数多くの報告例がある。しかし、一般に原子効率が低く、グリーンケミストリーの観点からは好ましいものではなかった。

このような背景のもと、当研究グループではNi(0)触媒存在下、シクロプロピルケトンからシクロペンタン環が得られることを見出した。この反応では副生成物が発生しないため、グリーンケミストリーの観点から優れた反応であるといえる。原料のシクロプロピルケトンから、シクロペンタン環を形成するときの原子効率は100%である。他の金属触媒ではこのような反応例は知られておらず、従来の[3+2]環化付加反応とは全く異なるアプローチでのシクロペンタン環の合成に成功した。また、生成物のカルボニル基は他の官能基に変換することも可能である。

Scheme 1. Generation of 6-membered oxa-nickelacycle; a key intermediate of [3+2] cycloaddition reaction



量論反応を検討した結果、Ni(cod)₂ と当モル量の IPr(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene)、シクロプロピルフェニルケトン 1 を反応させると、室温で 30 分後に 6 員環オキサニッケラサイクル 2 を定量的に与えた。錯体 2 は非常に不安定であるが、X 線結晶構造解析に成功し、今回初めてその構造が明らかになった。その結果、錯体 2 における Ni(II)中心は平面 T 字型構造を有する珍しい配位様式であることが判明した。

実際にこの錯体はエノンと反応し、対応するシクロペンタン化合物を与えた。このように、反応の中間体の単離同定に成功したことは今後の反応設計に極めて有用である。