

論文内容の要旨

論文題目 単核および二核カルベン錯体を用いる有機合成反応の開発

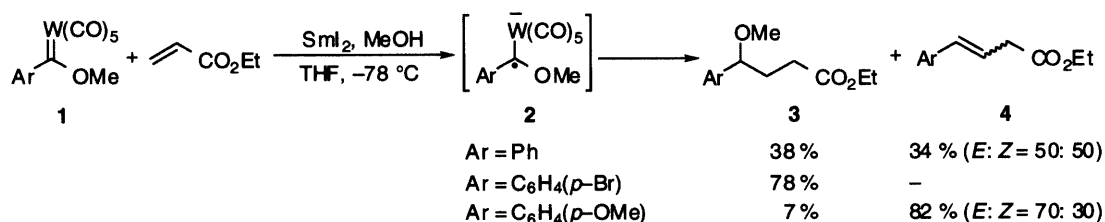
氏 名 淵辺耕平

1. Fischer型カルベン錯体の一電子還元による新規反応活性種の創製と反応

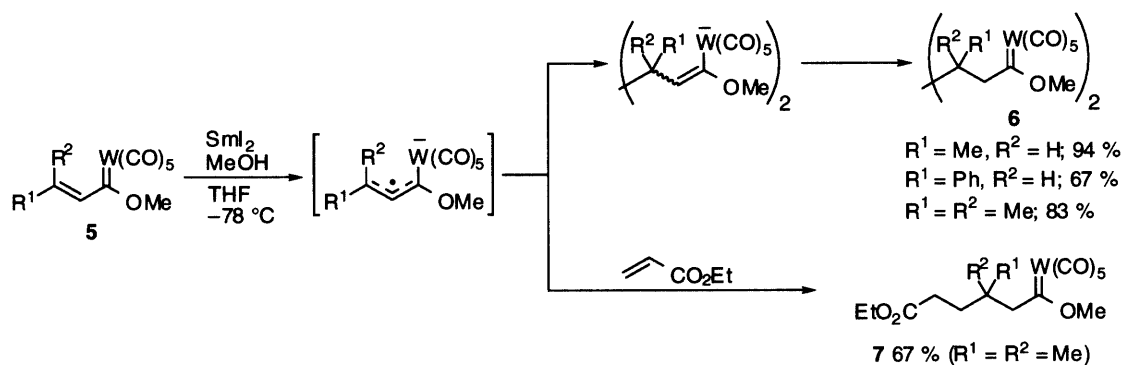
6族金属Fischer型カルベン錯体は金属部位が強い電子求引性を持ち、その金属-炭素二重結合はカルボニル基と類似した性質を有している。そこで筆者はこの特徴に着目し、これらカルベン錯体を一電子還元することにより遷移金属含有アニオンラジカル種を生成し、これを利用して炭素-炭素結合生成反応を開発することを目的に研究を行った。



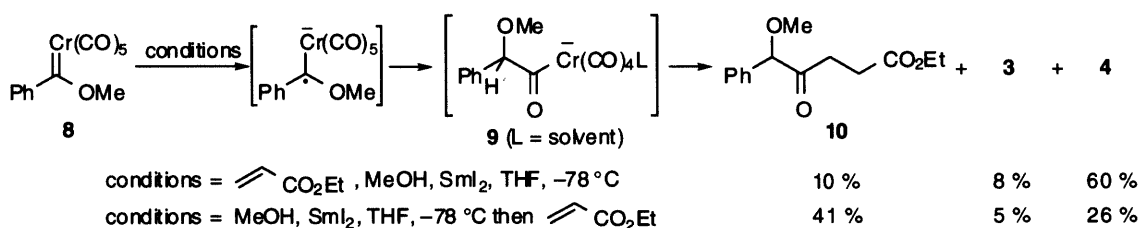
まず、中心金属としてタングステンを有するアリールカルベン錯体 **1** に対し、アクリル酸エチルおよびメタノール存在下ヨウ化サマリウム(II)を作用させると、カルベン錯体 **1** の一電子還元反応が速やかに進行し、生じたアニオンラジカル種 **2** がアクリル酸エチルに付加した生成物 **3** および **4** が良好な収率で得られることを見いだした。



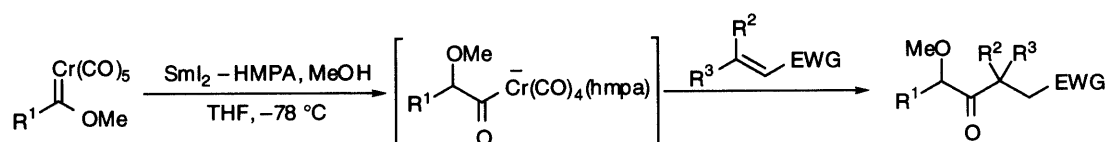
また、アルケニル基の置換したカルベン錯体 **5** をヨウ化サマリウム(II)で一電子還元すると、生成したアニオンラジカル種が選択的に金属の γ 位において二量化し、ビスカルベン錯体 **6** を与えることを見いだした。このようなビスカルベン錯体の合成法は従来ほとんど報告例がなく、この手法は簡便かつ一般的なビスカルベン錯体合成法としても有用性が高い。また、この反応をアクリル酸エステル存在下で行うと、 γ 位でアクリル酸エステルへ付加したカルベン錯体 **7** を得ることもできた。



次に、中心金属としてクロムを有するカルベン錯体の一電子還元反応について検討を行った。すなわち、フェニルカルベン錯体 **8** を、タングステン錯体の場合と同様にアクリル酸エチル存在下、ヨウ化サマリウム(II)で一電子還元したところ、付加体 **3**, **4** に加えて α -メトキシケトン **10** が少量得られることがわかった。これは、中心金属としてクロムをもつカルベン錯体の場合には、一電子還元によりアニオンラジカル種が生じたのちに配位子カルボニルの挿入が起こるために、一部アシルクロマト錯体 **9** が生成し、これがアクリル酸エチルに共役付加して生成したものと考えられる。そこで、このカルボニル挿入体 **10** を収率よく得ることを考え、カルベン錯体 **8** をヨウ化サマリウム(II)で一電子還元した後、終夜攪拌し、アクリル酸エチルを作用させたところ、**10** を主生成物として得ることができた。



また、アルキルカルベン錯体の場合は、ヨウ化サマリウム(II)単独では還元が起こらなかったが、還元剤としてヨウ化サマリウム(II)-HMPA錯体を用いると速やかに還元反応が進行し、 -78°C で数時間攪拌したのちアクリル酸エチルを作用させることにより、対応する α -メトキシケトンが良好な収率で得られることを見いだした。この手法は、種々のアルキルカルベン錯体および電子不足オレフィンに適用することができ、さまざまな α -メトキシケトン合成することができる。



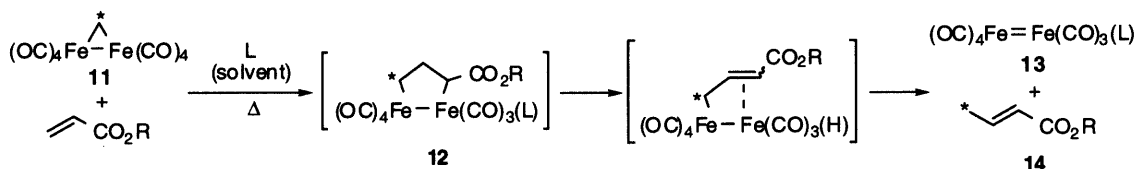
R ¹	EWG	R ²	R ³	yield / % (diastereomer ratio)	R ¹	EWG	R ²	R ³	yield / % (diastereomer ratio)
<i>n</i> -Bu	CO ₂ Et	H	H	85	<i>n</i> -Bu	CO ₂ Me	H	CO ₂ Me	61 (53:47)
<i>n</i> -Bu	CN	H	H	69	<i>s</i> -Bu	CO ₂ Et	H	H	65 (55:45)
<i>n</i> -Bu	CO ₂ Me	H	Me	46 (81:19)	<i>s</i> -Bu	CN	H	H	56 (56:44)
<i>n</i> -Bu	C(O)(CH ₂) ₂	H	H	51 (50:50)	Me	CO ₂ (CH ₂) ₂ Ph	H	H	55

以上、6族金属のカルベン錯体をヨウ化サマリウム(II)で一電子還元することにより、中心金属の違いによって二種類の反応活性種を炭素-炭素結合生成反応に利用できることを明らかにした。すなわち、タングステン錯体の場合には、一電子還元により生じるアニオンラジカル種が、また、クロム錯体を用いた場合には、アニオンラジカル種からさらにカルボニル配位子の挿入を経てアシルクロマト錯体が生じ、それぞれの反応活性種が電子不足オレフィンに付加することを見いだした。

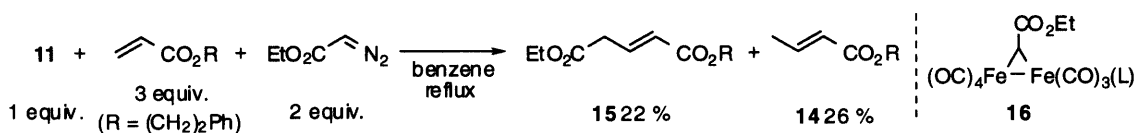
2. 二核鉄錯体を用いる、アクリル酸エステルの β 位での炭素-炭素結合生成反応

以上、6族金属のカルベン錯体を用いる反応について述べたが、カルベン錯体にはこのような単核錯体のほかに、様々な二核カルベン錯体が存在することが知られている。これら二核カルベン錯体の反応性に関しては未知の部分が多く、これまで有機合成にはほとんど活用されてこなかったが、二核カルベン錯体は、単核カルベン錯体には見られない特徴的な反応性を示すことがある。

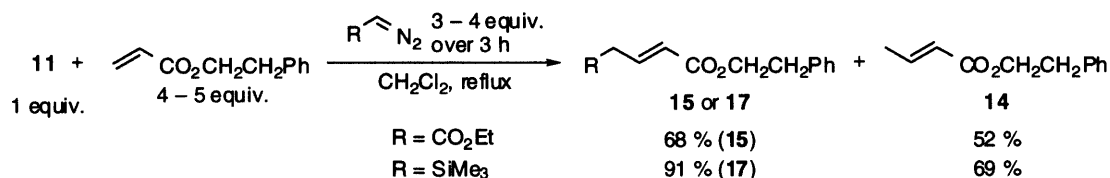
たとえば、鉄二核カルベン錯体**11**にアクリル酸エステルを作用させると環状中間体**12**が生成し、引き続いてβ-脱離および還元的脱離を経て、クロトン酸エステル**14**を与えることが知られている。



筆者は、クロトン酸エステル**14**の生成と同時に生じると考えられる鉄二核中間体**13**と適切なカルベン前駆体から置換二核カルベン錯体を生成することができれば、γ位に置換基を有するクロトン酸エステルが得られるものと考えた。そこで、カルベン前駆体としてジアゾ酢酸エチル存在下、上述のカルベン錯体**11**とアクリル酸エステルの反応を行った。その結果、カルベン錯体**11**がアクリル酸エステルと反応して生じた想定中間体**13**にジアゾ酢酸エチルが作用してエトキシカルボニルカルベン錯体**16**が生成し、これがアクリル酸エステルと反応したと考えられるジエステル**15**が低収率ではあるが得られることがわかった。



さらにジエステル**15**の収率向上を目的に反応条件の検討を行った結果、加熱下、ジアゾ酢酸エチルをカルベン錯体**11**とアクリル酸エステルの溶液に3時間程度かけてゆっくり滴下することにより、収率68%でジエステル**15**を得ることができた。さらに、ジアゾ化合物としてトリメチルシリルジアゾメタンを用いると、γ位にトリメチルシリル基をもつクロトン酸エステル**17**が収率91%で得られることがわかった。



このように、二核鉄カルベン錯体を利用すれば、アクリル酸エステルのβ位でジアゾ化合物との炭素-炭素結合生成反応が進行し、γ位が置換されたクロトン酸エステルを得ることができるとを明らかとした。