遷移金属を用いた炭素-炭素結合切断とその応用

高橋 保*
菅野研一郎

Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction and Its Application Using Transition Metals

Tamotsu Takahashi* and Ken-ichiro Kanno

Carbon-carbon bond cleavage reactions of organic compounds using transition metal complexes are reviewed. The reactions are first classified by the bond order; (i) carbon-carbon single bond cleavage, (ii) carbon-carbon double bond cleavage, and (iii) carbon-carbon triple bond cleavage. For the carbon-carbon single bond cleavage reactions, reactions are classified by the functional groups of the organic compounds. It is shown that in many cases the β,γ -carbon-carbon bond of the organic molecules on metals tends to be cleaved formally. In the case of the carbon-carbon double bond, there are only some examples of the direct cleavage by metals such as a ketene which produces a carbonyl-carbene complex. The direct cleavage of the double bond by metals, which formally affords bis-carbene, is not favorable. In contrast, the carbon-carbon cleavage of the triple bond is achieved by the multi-metal systems which stabilize the cleaved fragments.

Key words: carbon-carbon bond cleavage, transition metal, catalyst, β,γ -carbon-carbon bond

はじめに

従来の有機合成化学は、官能基の性質を利用した炭素-炭素結合生成反応を中心に大きく発展してきた。位置選択性、立体選択性やエナンチオ選択性など、新しい炭素-炭素結合の選択性を発現させるのは、決まって炭素-炭素結合生成時である。これは、一度炭素-炭素結合が生成してしまうと簡単には結合が切れないことから、選択性の導入は同時に行わなければならないという認識が暗黙のうちにあるからである。

一度生成した炭素-炭素結合が切断でき、後から選択性を発現できれば、新しい有機化学の分野が広がるはずである。またそのほかにも、従来不可能であった合成が可能となる例がたくさん出てくることは想像に難くない。しかしながら、一般に安定な炭素-炭素結合を望みの位置で切断することは大変むずかしく、その方法論は、現在盛んに研究されているところである(式1)^{1,2)}。もちろん、脱炭酸やメタセシス³⁾、小員環の開環反応、オレフィンのオゾン分解、アシル金属錯体の脱カルボニル化反応や、各種の転位反応など、古くからいくつか炭素-炭素結合が切れる反応は知られていた。しかしなが

ら興味深いことに、1980年代の半ばごろから、意識的に遷移金属を使って炭素-炭素結合を切断しようとする流れが始まってきた。本文では、この遷移金属を使って意識的に炭素-炭素結合を切断しようとしはじめてから、すなわち1980年代半ば以降の世界的な流れについてまとめる予定である。従って、本文では3員環や4員環などの小員環の開環反応や、メタセシス、脱炭酸、アシル金属錯体の脱カルボニル化反応などは原則として対象としていない。しかしながら、本文の内容との関係で、いくつかの小員環の反応、メタセシスは取り上げた。また、炭素-炭素2重結合や3重結合の切断反応では、中間体に小員環を形成する例が多い。このように、反応の途中で小員環を経由しているものは対象とした。

出発物質が同じタイプの化合物で、しかも生成物もお互い同じタイプであるという、見た目には全く同じ反応が、異なる遷移金属錯体によって進行することがある。この場合、反応機構がそれぞれ異なっていると考えほうが妥当である。本文に述べるエンインの炭素-炭素結合切断を伴った環化反応などがこれにあたるが、用いている遷移金属が異なれば機構が異なるのは当然であろう。しかしながらこの機構はあくまでも推測である。特に触媒反応の場合、反応機構はわからない部分が多い。推測した反応機構は、議論するのには重要であるが、反

* 北海道大学触媒化学研究センター

* Catalysis Research Center, Hokkaido University

応を分類するときには困難がある。確かなのは出発物質と、構造解析した中間体と、生成物である。そこで本文では、出発物質を官能基別に分類しながら、生成物を見てどの炭素-炭素結合が切断されているのかを簡単なパターンで表しながら、できるだけ統一的に考察することとした。

1. 歴史的背景

炭素-炭素結合切断を、遷移金属で意識的に切断しようとする流れの1つの始まりは、Suggs らの論文であろう。炭素-炭素結合切断は、錯体化学的に示されていると非常にわかりやすい。Suggs らは1984年に、ケトン類の炭素-炭素結合がきれいに切断されていることを錯体化学的に証明している(式2)⁴⁾。錯体化学的に注目すべきもう1つの反応は、Milstein らのベンゼン環上のメチル基の切断である(式3)⁵⁾。2つのホスフィン部位を使って金属に配位させ、炭素-炭素結合を金属に非常に接近させる場をつくることにより、炭素-炭素結合切断ができることを示した点に大きな意義がある。

我が国では、1990年に筆者らが、炭素-炭素結合を切断して置換基を選択的に移動させる反応を報告しているが(式4)⁶⁾、炭素-炭素結合切断後に改めて立体選択性や位置選択性の導入を行っているところが、1つのポイントであると考えている。

我が国では興味深いことに、1994年にいくつかのグループから同時に重要な炭素-炭素結合切断反応が報告されている。1つは、光藤らの触媒的なノルボルナジエンの炭素-炭素結合切断と結合生成反応である(式5)⁷⁾。それと同時期に伊藤、村上らのグループから、環状ケトンからのCOの脱離反応(式6)⁸⁾、村井、茶谷らがエンインの炭素-炭素結合切断を伴う環化反応を報告している(式7)⁹⁾。錯体化学的なアプローチとして、鈴

木らがシクロペンタジエニル基をもったルテニウムの3核錯体を使った炭素-炭素結合切断を示している(式8)¹⁰⁾。これ以後も数多くの炭素-炭素結合切断反応の報告がなされており、以下のセクションでは切断される炭素-炭素結合の種類で分類しながら、それぞれの反応の特徴をまとめてみたい。

2. 炭素-炭素結合切断反応

2.1 炭素-炭素結合切断のパターン

Milstein の例が示しているように、切断する炭素-炭素結合部位と金属との接近がもっとも重要なファクターである。Rigid な系を構築して炭素-炭素結合を切断することは、錯体化学的には大変興味があるが、有機合成へ利用する場合、このような rigid な系の構築は得策ではない。通常の有機分子を金属に接近させるには、まず有機分子の官能基を使って、これをアンカーとして金属へ π または σ 結合させることが必要である。有機分子の単純な炭素-炭素単結合は、金属との相互作用が弱いからである。これに対して、炭素-炭素2重結合や3重結合は、それら自身が金属に配位することが可能であり、単結合の場合とは状況が異なる。以下、切断される結合が、炭素-炭素単結合か、2重結合か3重結合かで分けて考察する。

(1) 炭素-炭素単結合の切断

炭素-炭素単結合切断に関して重要なポイントは、

- 1) 有機分子のアンカーによる金属との結合の生成
- 2) 切断される炭素-炭素結合部位と金属との接近
- 3) 水素脱離反応との競争
- 4) 切断後の生成物の安定性

である。アンカーを持つ有機分子を、次の3つの形に分類して反応のパターンを見ると、多くの場合、 β -位にあるYと γ -位にあるZの結合であるY-Zの結合が切断している(パターン1-3)。すなわち、 β と γ の間で切断

している。また、3つの出発物質に分類した反応での結合の切れ方は、同じようなパターンでまとめることができる(スキーム1)。

以下に具体的な例を紹介する。

(1-1) アルキル金属の炭素-炭素単結合切断

この反応は、 β -メチル脱離、 β -アルキル脱離、 β -炭素脱離などと呼ばれているが、いずれも β -水素脱離のパターンからきたネーミングである。 β -位の炭素に結合している水素が脱離するのを β -水素脱離と呼んでいるのと同様に、 β -位の炭素に結合しているメチル基やアルキル基、炭素が脱離するという呼び方である。

ところが、 β -炭素脱離で脱離する炭素は実は γ -炭素であり、 β -炭素ではない。 β -炭素は β -炭素脱離では脱離しないのである。このように β -炭素脱離の名前はわかりにくく混同しやすいので、本文では β, γ -炭素-炭素結合の切断という言い方で説明を行う。

β -炭素に結合しているメチル基が脱離する反応は1960年に報告があるが、最近、前周期遷移金属、ランタノイドを用いた反応で多く見られ報告されている。下式に Watson らが報告した Lu を用いたメチル基の脱離反応を示す(式9)^{11,1b)}。出発物質中のイソブチル基は β -水素を持っているので、予想されるとおり、溶液中ではこのイソブチル錯体と、 β -水素脱離反応によって生成する Lu-H 錯体およびイソブテンとの間の平衡混合物となる。しかし、同時に β, γ -炭素-炭素結合の切断も進行して、対応する Lu-Me 錯体とプロペンとが生成する平衡反応も同時に存在することが見出されている。

このとき、どのようにして炭素-炭素結合が切断されるのであろうか。一般的に考えられるのは、金属の空の

軌道が β, γ -炭素-炭素結合の軌道と重なって切断するという機構である。ちょうど β, γ -炭素-炭素結合がうまく金属の軌道と重なる位置にくることはわかりやすい。しかも脱離する2炭素部分はオレフィンとして安定な分子の形をとりやすい。メチル基の切断は比較的多くの例があるが、アルキル基の切断となるとその例は少なくなる。これは、炭素数が多くなると立体的に込み合ってきて、金属の空の軌道と重なりにくいからであると考えられる。

脱離する部分の炭素数が2以上の場合には、どのように β, γ -炭素-炭素結合を金属に接近させるかがポイントとなる。その答えとしてはいくつかのアプローチがある。いずれも、もう1箇所金属と結合する場所をつくるというものである。

(1-2) メタラサイクルの炭素-炭素単結合切断

炭素数が2以上の基を切断しようとする場合に、 β, γ -炭素-炭素結合が金属との相互作用を持つようにする方法の1つは、 δ 位の炭素を金属に結びつけることである。これにより、全体としてはメタラシクロペンタンとなるが、 β -位、 γ -位の炭素がちょうど金属の向かい側にくる。このような系では、この炭素-炭素結合切断反応がよく観察される。

式4に示した反応は、炭素-炭素結合切断により選択性を発現した例である。C-C切断により生じたオレフィン部分が回転して、再びC-C結合を生成することで、メチル基の位置を隣へ移動させることに成功している。このときの選択性発現の要因は、ジルコニウムの配位子であるシクロペンタジエニル基と α -位のメチル基の立体的な反発である。メチル基が隣に位置選択的に移動し、2つのメチル基の立体化学も単一に制御されている。同様の反応をハフニウムで行うと、この異性化反応をNMRで追跡することもできる^{1g)}。もう1つ炭素鎖を伸ばしたジルコナシクロヘキサンは比較的安定で、ジルコナシクロペンタンの挙動と大きく異なり、通常の条件では切断は観測されない¹²⁾。

ジルコナシクロペンテン、ジルコナシクロペンタジエンなどの β, γ -炭素-炭素結合も容易に切断できる^{1g)}。下式に、ジルコナシクロペンタン、ジルコナシクロペンテン、ジルコナシクロペンタジエンの炭素-炭素結合切断を有機合成に応用した例を示す。筆者らは、炭素-炭素結合を切断、再結合を繰り返し、3つの異なるアセチレン分子を選択的にカップリングさせ、高収率でしかもワンポットでベンゼン誘導体へ導く初めての例を報告した

(式10)¹³⁾。また、1つのアセチレンをニトリルに替え、置換基がすべて異なる5置換のピリジンを、単一の生成物で得ることにはじめて成功している(式11)¹⁴⁾。

(1-3) アルコール類の炭素-炭素結合切断反応

アルコールが金属に結合するとき、多くの場合 O-H 部分の H が金属と置き換わる。このとき、金属を含む分子は M-O-C-C- の形となる。これは、上述の(1-1)および(1-2)のパターンにおける α -位の炭素が酸素に代わっただけである。このような場合も β -位の炭素と γ -位の炭素-炭素結合が切断される。このパターンの反応は、最近多くの例が報告されている。下式の場合、切断によって安定なアセトンが生成することも反応を進行しやすくしているが、やはりフェニル基のオルト位の C-H 結合も反応しやすく、この条件ではオルト位のフェニル化が優先的に進行する(式12)¹⁵⁾。しかしながら、基質をうまく選択すると、炭素-炭素結合切断を優先的に進行させることも可能となる。

一方 Wang らは、アントラセン環の置換基の C-C-OH 部分をオスミウムを用いて切断している(式13)¹⁶⁾。

類似の炭素-炭素結合切断反応が進行する例としては、プロパルギルアルコール、ホモアリルアルコールなどが挙げられる。式14に示すように、鉄の3核錯体である $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ がプロパルギルアルコールと反応すると、3重結合の炭素とプロパルギル位の炭素-炭素結合が切断されてアルデヒドが生成する¹⁷⁾。この場合、 β -位に水素があるにもかかわらず、この水素が脱離せず、炭素-炭素結合切断が優先しているのは興味深い。おそらく、炭素-炭素結合切断後のアルキンと鉄3原子との間で安定な σ, π -錯体を生成することが、この反応のドライビングフォースとなっていると考えられる。

ホモアリルアルコールがルテニウム触媒によりその炭素-炭素を切断されて、ケトンが生成する反応を式15に示す¹⁸⁾。この場合も、やはり β -位に水素があるとその β -水素脱離が優先してしまうので、炭素-炭素結合切断は進行しにくくなる。 β -位に水素がないように、2つの置換基を導入しておく必要がある。もう1つ大事なポイントがある。ケトンが生成して外れたあと、残りの3つの炭素部分がルテニウム上で、 π -アリルとして安定に配位できることである。アリルアルコールではなくホモアリルアルコールの炭素-炭素結合が切断されやすい理由は、切断後の π -アリル錯体の安定性を考えると理解しやすい。式16¹⁹⁾ および 17²⁰⁾ には、類似のホモアリル化合物の反応例を示す。式16では、 β -位がメチル基で抑えてある。また式17では、 π -アリル錯体が生成していることを示す生成物が得られており、 π -アリル錯体の重要性が理解できる。出発物はアルコールではないが、田丸らによる炭酸エステル反応は、二酸化炭素が脱離することにより、他の反応と同様な M-O-C-C- 部分を持つ中間体を経由して、その β, γ -炭素-炭素結合が切断されていることがわかる(式18)。

これに対し、アリルアルコールは β, γ -炭素-炭素結合が切断しにくいと考えられる。確かに、アリルアルコールの炭素-炭素2重結合は、遷移金属との相互作用をするという点では利用価値が高い。しかし、上述したホモアリルアルコールと同様に、アリルアルコールで β, γ -炭素-炭素結合切断が起こると、アルケニル錯体を与えると考えられるが、これは π -アリル錯体と比べると安定性はあまり高くない。

小員環の化合物は本文の対象外ではあるが、炭素-炭素結合切断のしやすさ、しにくさをアリルアルコール、プロパルギルアルコールと比較する意味において興味深い例が報告されているので、いくつか下に例を示す。この考察は重要である。根本らやClarkらは、下式19⁽²¹⁾, 20⁽²²⁾, 21⁽²³⁾に示すように、ビニルシクロブタノールがパラジウムと反応して、シクロブタン環の炭素-炭素結合が切断する反応を報告している。この場合、ビニルとOH基はアリルアルコールとなっているが、アリルアルコール部分の炭素-炭素結合は切断されていない。シクロブタン環の β, γ -炭素-炭素結合に相当する部分が切断されている。また、Larockのアルキニルシクロブタノールのパラジウムとの反応では、式14で示したような切断反応は進行していない。4員環の β, γ 位に対応する開環反応が優先して起こっていることがわかる(式22)⁽²⁴⁾。シクロブタノールの開環反応は良く知られている反応であるが、植村らが式23⁽²⁵⁾, 24⁽²⁶⁾, 25⁽²⁷⁾に報告しているように β, γ -炭素-炭素結合切断反応が進行する点、さらに置換基が少ないほうの炭素-炭素結合が切断

されているのは重要な情報である。

(1-4) ケトン、イミン、アルデヒド類の炭素-炭素結合の切断

遷移金属を使って炭素-炭素結合を切断するためには、まず有機分子をどのように遷移金属に近づけるかがポイントとなる。(1-3)ではアルコールのOH基と金属との反応から酸素原子が金属に結合する働きをしている。ここで述べる-C-C(=O)-系の化合物は、-C=O部分の金属への配位が最初のステップである。C=Oで配位すると、酸素から数えて β, γ -炭素-炭素結合が切断されることとなる。

Junらは、鎖状のメチルフェネチルケトンを経由してロジウム触媒存在下ヘキセンと反応させると、フェネチル部分が切断されてスチレンとして脱離し、その代わりメチルカルボニル部分がヘキセンと炭素-炭素結合生成を行い、2-オクタノンが収率84%で生成する反応を報告している(式26)⁽²⁸⁾。類似の反応が、2級アルコールを用いても進行することも報告されている。これは一見すると、上に述べたアルコールの場合と同じように考えられるが、実際にはアルコールからオレフィンへの水素移動が起こって出発物質のアルコールがケトンとなってから式26の反応が進行しているものである(式27)⁽²⁹⁾。

ケトンの場合は、カルボニル炭素には水素がないので、上述したアルコールの場合のように置換基を導入して水素の脱離を抑える必要がない。環状ケトンでは、伊藤、村上らが脱カルボニル化を報告している(式28)。

Bergman らは CF_3 基を2つもつケトンとルテニウムヒドロキシ錯体とを反応させると、1つの CF_3 基が CF_3H として脱離し、ルテニウム錯体上に分子が結合した化合物を捕まえている(式29)³⁰⁾。錯体を実際に見てわかるように、 $\text{O}=\text{C}-\text{C}$ の炭素-炭素結合が切断されている。

金属への配位を補助する部分が分子内にあると、より反応はうまく進行する。伊藤、村上らはエーテル結合を(式30)³¹⁾、村井、茶谷らはオキサゾリン環を利用して(式31)³²⁾。

イミンの場合でも、同様なキレート補助をすれば切断できる。式32に示した出発物質は、反応系中でイミンに異性化し、そこでピリジル基による配位の助けを借りて炭素-炭素結合を切断している³³⁾。この反応をうまく使うと、式33に示したように、アリルアミンをカルボニル等価体として利用できる。この例では、アリルアミンの炭素-炭素結合の切断と、続くジエンとの反応を組み合わせることによって、環状ケトンへと導いている³⁴⁾。

Brookhart らの報告では、ロジウム触媒を用いるとアルデヒドでも炭素-炭素結合切断反応が進行することが示されている(式34)³⁵⁾。一見類似の反応のように見えるが、この反応は上述したケトン類の反応とは異なり、アシルロジウム錯体が生成して脱カルボニル化で進行する機構が提唱されている。

(1-5) ニトリル類の炭素-炭素結合切断反応

式35には、キノリン環を持つニトリルの場合の例を示す。この場合も、ニトリルの窒素から数えて β, γ に相当する $\text{NC}-\text{C}$ の炭素-炭素結合が切断されて、最終的に CN 基と CN 基が結合していた炭素間にニッケル金属が挿入した錯体を得ている³⁶⁾。面白いことに、ベンゾニトリルの炭素-炭素結合切断反応は可逆である(式36)³⁷⁾。アルキル基を置換基にもつニトリルでも切断反応は知られており、比較的温和な条件下で切断反応が進行している(式37)³⁸⁾、式38³⁹⁾。なお、式37に類似の反応は、Ir錯体についても報告されている⁴⁰⁾。

ニトリルの炭素-炭素結合切断を行った後、新しい結合生成反応を行うこともできる。ニッケルを触媒とした、アリール基を持つニトリルとアリールグリニャールとの反応で、アリール-アリールクロスカップリング生成物を得ている(式39)⁴¹⁾。

2.2 炭素-炭素 2 重結合の切断

炭素-炭素 2 重結合は、その π 軌道を利用して遷移金属に容易に配位することができる。このオレフィン錯体は、メタラシクロプロパンとも見なすことができるので、炭素-炭素結合が切断されやすいと思えるが、実際はこのような炭素-炭素結合が切断されると、ピスカルベン錯体か、その誘導体の不安定な形をとるため、その例は非常に少ない(式 40)。(2-2)に述べるケテンのように、切断後に一方が一酸化炭素のように安定になる場合、切断が起こるようである。このように炭素-炭素 2 重結合切断の大きな特徴は、遷移金属によって直接配位した炭素-炭素 2 重結合を切断するというよりは、他の官能基を関与させた反応が進行することが多い。

(2-1) オレフィン類の炭素-炭素 2 重結合の切断

鈴木らは、ルテニウム 3 核錯体上で途中架橋 π アリル錯体を経由しながら、 $\text{C}=\text{C}$ 結合が切断される反応を報告している(式 41 および 42)⁽⁴²⁾。最後の炭素-炭素結合の切断が、どのようにして進行するのかは不明であるが、遷移金属クラスターならではの大変ユニークな切断反応である。

(2-2) ケテン類の炭素-炭素 2 重結合の切断

Grotjahn らは、ケテンがイリジウム上でカルベン部分と一酸化炭素に切断され、しかも可逆である反応を報告している。ケテン錯体の炭素-炭素 2 重結合は 1.488 Å まで伸びており、炭素-炭素単結合に近い値である(式 43)⁽⁴³⁾。このケテン錯体は、これまでに知られているケテン錯体の中で最も炭素-炭素結合が長い錯体である。従って、錯体上ではイリジウムを含むメタラシクロプロパンの 3 員環が生成しているといえる。そこで塩化物イオンを銀で引き抜き、イリジウムを活性化することにより、炭素-炭素結合が切断されて一酸化炭素-カルベン錯体となり、還元的な脱離反応で元のケテン錯体に戻ると考えられる。

(2-3) ノルボルナジエンの炭素-炭素 2 重結合の切断

式 5 に示したノルボルナジエンの反応は、2 量化後炭素-炭素 2 重結合にあたる結合が切断されている。ここでは 2 重結合だけでなく、ブリッジヘッドの単結合も切断されている。2 重結合部分の切断は、途中で生成するルテニウムを含む硬直したかご型中間体で、ルテニウムに空間的に近づく結合が切断されていると考えられる。もう 1 つの炭素-炭素結合切断は、 β, γ -炭素-炭素結合に相当する部分が切断される機構が提唱されている(式 44)。

(2-4) エニンの環化を伴う炭素-炭素 2 重結合および炭素-炭素 3 重結合の切断

エニンの炭素-炭素結合切断を伴う環化反応は非常に興味深い。用いる触媒はパラジウム(式 45)⁽⁴⁴⁾、ルテニウム(式 46)⁽⁴⁵⁾、白金(式 47)⁽⁴⁶⁾、クロム(式 48)⁽⁴⁷⁾、ガリウム⁽⁴⁸⁾、イリジウム⁽⁴⁹⁾と異なっているが、いずれの反応でも、出発物のエニンと生成物のジエンは、見かけ上ほぼ同じである。しかし、これらの反応機構は一樣ではなく、スキーム 2 に示したように、経由する中間体

Scheme 2

によって3つの異なるパターンに分類することができる。

1つはエンインメタセシスと呼ばれる反応である(スキーム2の(I))。クロムやルテニウムのカルベン錯体を用いている場合は、メタセシス機構で進行していると思われる。カルベンと炭素-炭素3重結合とから、金属を含む4員環、すなわちメタラシクロブテンが中間体として生成して式49のように進むと考えられる。

2つめはシクロブテン中間体を經由する反応であり(スキーム2の(II)), 3つめはシクロプロピルカルベノイドを経る反応である(スキーム2の(III))。Trostらのパラジウムを用いた反応では、式50に示すように、炭素-炭素3重結合も切断されている生成物が得られることから、シクロブテンを経由する機構と式51に示すようなシクロプロピルカルベン誘導体を経由する機

構の両方が働いていると考えられる。これらの反応は、エンインメタセシスと区別して骨格再構成反応(skeletal reorganization)という名称が提唱されている。宮野らは、これらの切断反応の選択性が、シクロプロピルメチルカチオンのホモアリルカチオンへの異性化反応に類似していることを指摘している⁵⁰⁾。

式52に示すように、[RuCl2(CO)3]2を触媒として用いて、カルベン中間体をトラップできるようなオレフィン部分を持つエンイン誘導体を反応させると、3員環を2つ含む生成物が得られることから、シクロプロピルカルベン中間体の関与が考えられる⁵¹⁾。

触媒反応は、中間体が見られないという大きなハンディがあり、反応機構を考察するときには問題が多い。その点量論反応では多くの情報が得られる。式53にジルコニウムを用いたエンインの環化反応を示す⁵²⁾。炭素-炭素2重結合部分はハロビニルになっているが、反応は上記のエンインの環化と同じである。これは分子間反応でも進行する点に大きな特徴があるが(式54), その中間体を単離してX線で構造決定しているので多くの情報を与えている。単離した化合物などから得られる情報で組み立てた反応機構を式55に示すが、この炭素-炭素結合切断のポイントは、シクロブテン環の生成とその開環反応であることがわかる。

2.3 炭素-炭素3重結合切断

炭素-炭素3重結合は、約200 kcal/moleと大きな結合エネルギーをもっているため切れにくいイメージがあるが、実際は多核遷移金属錯体を用いて切断している例が数多く報告されている。オレフィンを錯体上で切断すると、形式上ビスカルベン錯体あるいはその類縁体となる。これはエネルギー的に不安定で、元のオレフィン錯

体のほうが安定であると考えられるので、このような反応は進行しにくいと思われる。これに対して、アセチレンの場合、まず炭素-炭素3重結合の2つの π 軌道が、複数の遷移金属と相互作用を持ち、多くの金属と強固に結合することができる。この結果、炭素-炭素結合が切断されても、生成する1炭素部分を複数の金属で安定化することができる。また、炭素-炭素3重結合が複数の金属と結合すると、金属-炭素-炭素を含む3員環が複雑に絡んで歪みがかかってくることになる。このとき、炭素-炭素結合を切断すると、歪みが解消されて安定になるため、炭素-炭素結合は切断されやすくなる。

(3-1) アルキン類の炭素-炭素3重結合切断

Chiらは、タングステン-ルテニウム多核錯体によりアセチレン炭素-炭素3重結合が切断でき、しかも可逆である例を報告している(式56)⁵³⁾。なお、オスミウム-タングステン多核錯体についても同様の反応が知られている⁵⁴⁾。穂田、諸岡らは鉄の3核錯体で(式57)⁵⁵⁾、Wolczanskiらは、タングステンの複核錯体でアセチレン部分を切断している(式58)⁵⁶⁾。

炭素-炭素3重結合を単核の錯体で切断している例がある。Pascal Jr.らは、コバルト錯体を用いて立体的にかさ高いアセチレンの炭素-炭素結合を切断している。これは、置換基のかさ高さによるひずみを解消するため

に、炭素-炭素結合が切断されると理解できる(式59)⁵⁷⁾。Chinらの報告しているアセチレンやエチレンの炭素-炭素結合切断反応は、アセチレンやエチレンの炭素-炭素結合が確かに切断されているが、実際には水の付加によるアルデヒドの反応であり、アシル錯体からの一酸化炭素の脱離反応である(式60)⁵⁸⁾。

2.4 芳香環の炭素-炭素結合切断反応

特異な反応として芳香環の炭素-炭素結合を切断する例がある。式61に示しているのは吉良らが報告しているシリレンとベンゼン誘導体との反応である⁵⁹⁾。この反応により、ベンゼンの炭素-炭素結合が切断されケイ素が挿入した生成物が得られるが、はじめにシリレンのベンゼンの炭素-炭素結合への付加反応が進行し、生成したシラシクロプロパン部分の炭素-炭素結合が切断してケイ素がベンゼン環に挿入したシレピンが得られている。

2.5 その他

本文では特に取り上げていない興味深い炭素-炭素結合切断反応が、最近数多く報告されている。Rosenthalらはチタノセンのシクロペンタジエニル基の炭素-炭素結合の切断を伴うインデン誘導体の生成反応を報告して

いる(式 62)⁶⁰⁾。筆者らは最近チタナシクロペンタジエンにニトリルを加えると、ベンゼン誘導体とピリジン誘導体が生成する反応を見出している(式 63)⁶¹⁾。これはチタンに配位しているシクロペンタジエニル配位子の炭素-炭素結合が、同時に2箇所切断されたダブル切断反応であり、2炭素部分がベンゼン誘導体に、3炭素部分がピリジン誘導体に変換されていることを¹³Cでラベルした実験より確認している。反応機構はまだよくわかっていないが、前述の Rosenthal らの反応と類似の中間体を経由している可能性があると考えている。

おわりに

本文では意識的に遷移金属を用いて炭素-炭素結合切断をめざした1980年代半ばごろ以降の反応を中心に上げて説明を行ったが、官能基別に分類してみるといくつかの傾向がはっきり見えてくることがわかってきた。もちろんここで取り上げていない反応も数多くあり、炭素-炭素結合切断反応の分野はこれからますます発展すると考えられる。とくに、切断と選択性の発現を組み合わせた分野は有機合成の中で、これから重要になる分野であり、また脱着可能なrigidな配位子に有機分子をつけ、炭素-炭素結合を切断したあとに、またはすような機能を持つ系が開発されてくるであろう。本文を読まれた方が、この分野を積極的に開拓していこうという気持ちになって研究が進めば、本文は役目を果たしたことになるのではないだろうか。

(2003年5月23日受理)

文 献

- 1) C-C切断の総説: (a) K. C. Bishop, *Chem. Rev.*, **76**, 461 (1976); (b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51 (1985); (c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **85**, 245 (1985); (d) P. W. Jennings, L. L. Johnson, *ibid.*, **94**, 2241 (1994); (e) R. H. Crabtree, In "Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes", ed. by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York, p 653 (1994); (f) B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 870 (1999); (g) T. Takahashi, M. Kotora, R. Hara, Z. Xi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2591 (1999); (h) M. Murakami, Y. Ito, In "Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis", ed. by S. Murai, Springer, Berlin, p 97 (1999)
- 2) これまで有合成に載っているCC切断の総説: (a) T. Kondo, T. Mitsudo, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **57**, 552 (1999); (b) M.

- Murakami, Y. Ito, *ibid.*, **55**, 444 (1997); (c) T. Takahashi, *ibid.*, **48**, 476 (1990)
- 3) メタセシスの総説: (a) M. Mori, *Top. Organomet. Chem.*, **1**, 133 (1998); (b) *idem*, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **56**, 115 (1998); (c) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.*, **96**, 271 (1996); (d) A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3012 (2000); (e) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 18 (2001); (f) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 371; (g) C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.*, **102**, 813 (2002); (h) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron*, **54**, 4413 (1998)
- 4) (a) J. W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3054 (1984); (b) *idem*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 92; (c) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4679 (1986)
- 5) (a) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature*, **364**, 699 (1993); (b) B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 870 (1999)
- 6) T. Takahashi, T. Fujimori, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, C. J. Rousset, E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 182
- 7) T. Mitsudo, S.-W. Zhang, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 435; (b) T. Mitsudo, T. Suzuki, S.-W. Zhang, D. Imai, K. Fujita, T. Manabe, M. Shiotsuki, Y. Watanabe, K. Wada, T. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1839 (1999)
- 8) (a) M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature*, **370**, 540 (1994); (b) M. Murakami, H. Amii, K. Shigeto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8285 (1996)
- 9) N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6049 (1994)
- 10) H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10779 (1994)
- 11) P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6471 (1982)
- 12) T. Fujimori, T. Takahashi, unpublished result.
- 13) (a) T. Takahashi, M. Kotora, Z. Xi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 361; (b) T. Takahashi, Z. Xi, A. Yamazaki, Y. Liu, K. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1672 (1998); (c) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kotora, *ibid.*, **121**, 11093 (1999)
- 14) (a) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4994 (2000); (b) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kotora, *ibid.*, **124**, 5059 (2002)
- 15) Y. Terao, H. Wakui, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10407 (2001)
- 16) S. Gao, W. Wang, B. Wang, *Chem. Lett.*, 2001, 48
- 17) S. Brait, G. Gervasio, D. Marabello, E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 989
- 18) T. Kondo, K. Kodoi, E. Nishinaga, T. Okada, Y. Morisaki, Y. Watanabe, T. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5587 (1998)
- 19) J. Nokami, K. Yoshizane, H. Matsuura, S. Sumida, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6609 (1998)
- 20) H. Bricout, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1053 (1997)
- 21) H. Nemoto, J. Miyata, M. Yoshida, N. Raku, K. Fukumoto, *J. Org. Chem.*, **62**, 7850 (1997)
- 22) H. Nemoto, J. Miyata, K. Fukumoto, *Tetrahedron*, **51**, 10363 (1996)
- 23) G. R. Clark, S. Thiensathit, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2503 (1985)
- 24) R. C. Larock, C. K. Reddy, *Org. Lett.*, **2**, 3325 (2000)
- 25) T. Nishimura, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2645 (1999)
- 26) (a) T. Nishimura, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11010 (1999); (b) T. Nishimura, S. Matsumura, Y. Maeda, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3037 (2002); (c) *idem*, *Chem. Commun.*, 2002, 50
- 27) T. Nishimura, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **66**, 1455 (2001)

- 28) C.-H. Jun, H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 880 (1999)
- 29) C.-H. Jun, D.-Y. Lee, Y.-H. Kim, H. Lee, *Organometallics*, 20, 2928 (2001); See also (b) C.-H. Jun, C. W. Moon, D.-Y. Lee, *Chem. Eur. J.*, 8, 2422 (2002); (c) C.-H. Jun, C. W. Moon, H. Lee, D.-Y. Lee, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189, 145 (2002)
- 30) A. W. Kaplan, R. G. Bergman, *Organometallics*, 17, 5072 (1998)
- 31) M. Murakami, T. Tsuruta, Y. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 2484 (2000)
- 32) N. Chatani, Y. Ie, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8645 (1999)
- 33) C.-H. Jun, H. Lee, J.-B. Park, D.-Y. Lee, *Org. Lett.*, 1, 2161 (1999)
- 34) D.-Y. Lee, I.-J. Kim, C.-H. Jun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3031 (2002)
- 35) C. P. Lenges, M. Brookhart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 3533 (1999)
- 36) J. J. Garcia, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9547 (2002)
- 37) J. J. Garcia, W. D. Jones, *Organometallics*, 19, 5544 (2000)
- 38) F. L. Taw, P. S. White, R. G. Bergman, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4192 (2002)
- 39) D. Churchill, J. H. Shin, T. Hascall, J. M. Hahn, B. M. Bridge-water, G. Parkin, *Organometallics*, 18, 2403 (1999)
- 40) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics*, 21, 4648 (2002)
- 41) J. A. Miller, *Tetrahedron Lett.*, 42, 6991 (2001)
- 42) T. Takemori, A. Inagaki, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1762 (2001)
- 43) (a) D. B. Grotjahn, G. A. Bikzhanova, L. S. B. Collins, T. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5222 (2000); (b) H. Urtel, G. A. Bikzhanova, D. B. Grotjahn, P. Hofmann, *Organometallics*, 20, 3938 (2001)
- 44) (a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1636 (1988); (b) B. M. Trost, M. K. Trost, *Tetrahedron Lett.*, 32, 3647 (1991); (c) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1852 (1991); (d) B. M. Trost, M. Yanai, K. Hoogsteen, *ibid.*, 115, 5294 (1993)
- 45) N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6049 (1994)
- 46) N. Chatani, N. Furukawa, H. Sakurai, S. Murai, *Organometallics*, 15, 901 (1996)
- 47) S. Watanuki, N. Ochifuji, M. Mori, *Organometallics*, 13, 4129 (1994)
- 48) N. Chatani, H. Inoue, T. Kotsuma, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10294 (2002)
- 49) N. Chatani, H. Inoue, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Org. Chem.*, 66, 4433 (2001)
- 50) S. Oi, I. Tsukamoto, S. Miyano, Y. Inoue, *Organometallics*, 20, 3704 (2001)
- 51) N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9104 (1998)
- 52) T. Takahashi, Z. Xi, R. Fischer, S. Huo, C. Xi, K. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 4561 (1997)
- 53) S.-F. Hwang, Y. Chi, S.-J. Chiang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics*, 20, 215 (2001)
- 54) J. T. Park, B. W. Woo, J.-H. Chung, S. C. Shim, J. H. Lee, S.-S., Lim, I.-H. Suh, *Organometallics*, 13, 3384 (1994)
- 55) M. Akita, A. Sakurai, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.*, 1999, 101
- 56) R. L. M. Chamberlin, D. C. Rosenfeld, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Organometallics*, 21, 2724 (2002)
- 57) N. Hayashi, D. M. Ho, R. A. Pascal Jr., *Tetrahedron Lett.*, 41, 4261 (2000)
- 58) C. S. Chin, D. Chong, B. Maeng, J. Ryu, H. Kim, M. Kim, H. Lee, *Organometallics*, 21, 1739 (2002)
- 59) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3830 (2002)
- 60) A. Tillack, W. Baumann, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.*, 520, 187 (1996)
- 61) (a) 佐藤公彦, 高曄, 席振峰, 高橋保, 第49回有機金属化学討論会, 神戸, B 205 (2002); (b) Z. Xi, K. Sato, Y. Gao, J. Lu, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9568 (2003)

PROFILE

高橋 保 北海道大学触媒化学研究センター・教授 工学博士
〔経歴〕1983年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 同年 東京大学工学部工業化学学科助手, 1984-86年米国パデュー大学博士研究員, 1991年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助教授, 1995年 スペインアルカラ大学客員教授, 1995年より現職。〔専門〕有機金属化学, 有機合成化学。〔連絡先〕
e-mail: [REDACTED]

菅野 研一郎 北海道大学触媒化学研究センター・助手 理学博士
〔経歴〕2001年東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了, 同年 北海道大学触媒化学研究センター研究支援員, 2002年科学技術振興事業団CREST研究員, 2003年より現職。〔専門〕有機ケイ素化学, 有機金属化学。〔連絡先〕e-mail: [REDACTED]