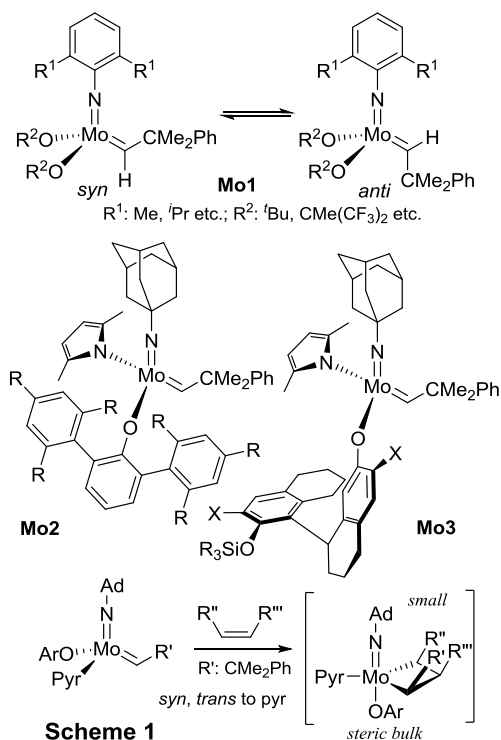


立体特異的オレフィンメタセシス触媒

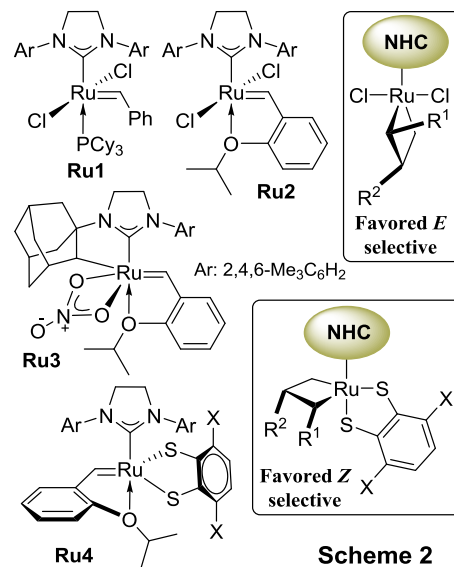
オレフィン2重結合の組み換え反応であるオレフィンメタセシスは、有機合成や高分子合成に有用な手法として広く使用されている。しかし、生成物の立体特異性の制御は依然大きな関心事項である。最近の触媒技術の進歩により、生成オレフィンの *E/Z* 体の選択性の制御やエナンチオ選択性、ポリマーの立体規則性の制御も可能となってきた。ここでは、典型的な例を概説する。

1. **Mo, W 触媒** Schrock 型の Mo や W 触媒に関する報告例が多数みられるようになった。一般的な **Mo1** では *syn/anti* 混合物であるが、**Mo2** や **Mo3** では立体効果により *syn* 体が優先し、さらにオレフィンの配位も制御できるため、生成物は高い *Z* 選択性を示す (**Scheme 1**)。



2. **Ru 触媒** オレフィンメタセシスに高活性を示す第2世代 Grubbs 触媒 (**Ru1**) や Hoveyda-

Grubbs 触媒 (**Ru2**) など関連の触媒開発が精力的に進められた一方、最近になって (Mo より少し遅れ) *Z* 特異的な触媒が報告されるようになった (**Scheme 2**)。一般的な触媒は塩素が *trans* 配置であるため、立体効果により生成物のオレフィン二重結合は *E* 体が優先する。一方、キレート2座配位子を有する **Ru3** や **Ru4** では、反応場の立体障害 (高い NHC 配位子など) により、むしろ *Z* 体の生成が優先となる。特に **Ru4** では硫黄架橋した配位子の使用が有効で、酸素配位ではこの特徴は低下し、さらにフェニル基上の置換基効果もみられる (電子効果)。現在、精力的に研究が継続しているが、基本的な概念は確立した感がある。ただし、Ru 触媒では触媒の失活による *cis/trans* 異性化も起こるので、反応条件の見極めも重要となる。



3. **V 触媒** 最近、我々の研究室でも高い *Z* 特異性を発現する触媒の設計に成功した。従来触媒より高温でも高活性・高選択性が発現する点が特徴で、今後の展開を期待している。

文責 首都大学東京 野村 琴広