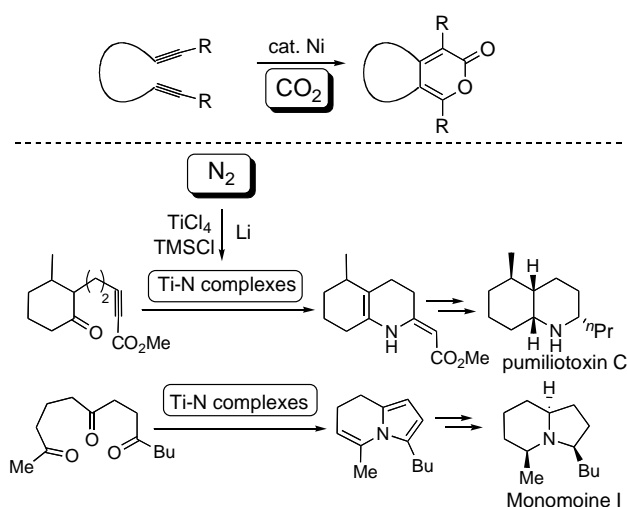


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-2. 不活性官能基の活性化
小項目	3-5-2. CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> の利用

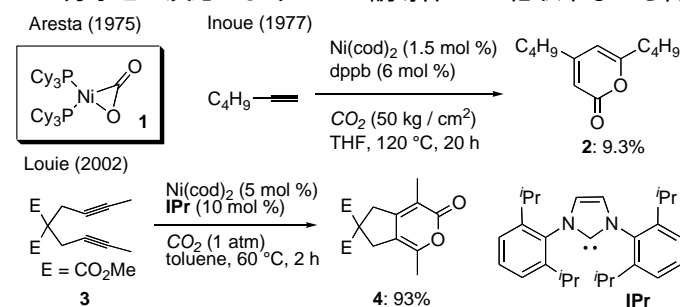
### 概要 (200字以内)

CO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>は大気中に豊富に存在する「資源」として重要であるが、化学的に安定であり、その利用は限られた範囲に留まっている。遷移金属触媒はこれらの不活性分子を活性化できるため、Ni触媒によるCO<sub>2</sub>固定化反応やTi-窒素錯体によるN<sub>2</sub>固定化反応が最近活発に研究されている。これらの反応は、現段階では基質適用性や触媒効率に大きな問題を残しており、今後の更なる展開が望まれる。

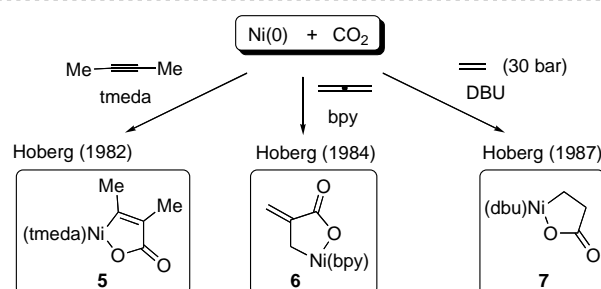


### 現状と最前線

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 及び窒素 (N<sub>2</sub>) は大気中に膨大に存在し、炭素資源及び窒素資源として極めて重要であるが、化学的に安定であり、有機合成化学的な観点からの利用は限られた範囲に留まっている<sup>1), 2)</sup>. 1975年 Aresta らにより初めて Ni-CO<sub>2</sub> 錯体 **1** の構造が明らかとなつて以来、特に Ni を用いた CO<sub>2</sub> 固定化反応が幅広く研究された。1977年井上らは、Ni触媒存在下、CO<sub>2</sub>とアルキン二分子との反応によりピロン誘導体 **2** が低収率ながら得られることを見出した。この反応はその

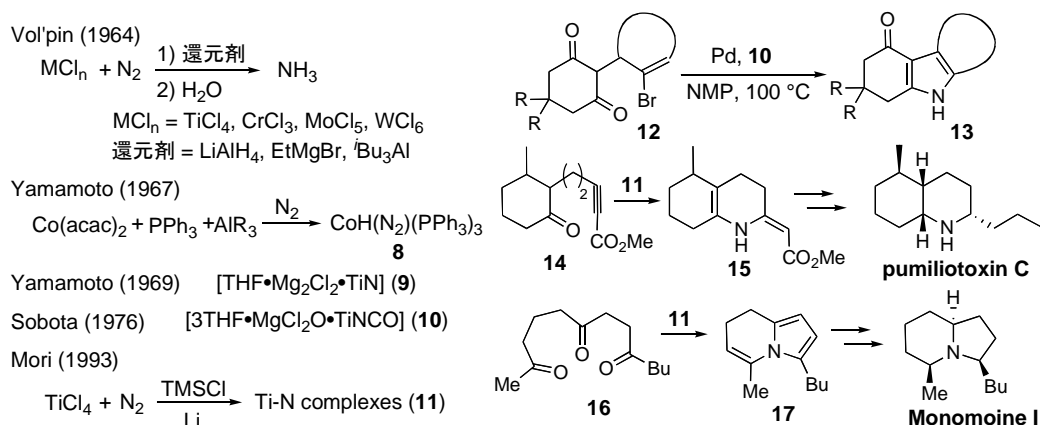


後、津田、三枝らにより分子内反応に展開され (1987年)、また最近 Louie らにより配位子 IPr が極めて有効であることが見出され、1気圧の CO<sub>2</sub> によるピロン合成が実現した (2002年)。1980年代に Hoberg らは、化学両論量の Ni 錯体と多重結合及び CO<sub>2</sub> の反応を精力的に検討し、アルキン、アレン及びエチレンとの反応により、オキサニッケラサイクル中間体 **5**, **6** 及び **7** が生成することを明らかとした。これらの中間体は、加水分解により対応するカルボン酸を与える。また最近、森ら



はアルキン及びアレンから生成するオキサニッケラサイクル中間体と有機金属試薬とのトランスメタリ化反応により、置換基が導入されたカルボン酸が立体選択的に得られると共に、触媒サイクルが形成できることも見出した。

1964年 Vol'pin らは遷移金属塩化物と還元剤を N<sub>2</sub> 雰囲気下反応させると、常温・常圧下、窒素固定化反応が進行し、加水分解後 NH<sub>3</sub> が生成することを見出した。1967年山本らは常温・常圧下、初めて N<sub>2</sub> ガス由来の N<sub>2</sub> 分子が配位した Co 錯体 **8** を合成し報告した。この後、様々な遷移金属-窒素錯体が合成され、それらの加水分解による NH<sub>3</sub> の生成や酸クロリドとの反応によるアミドの生成が報告された。一方、遷移金属-窒素錯体の複雑な化合物の骨格構築への利用は、1989年以降、森らにより積極的に展開された。すなわち、Sobota らにより山本らの Ti-N 錯体 (**9**) から合成され報告された Ti-NCO 錯体 (**10**) を Pd 触媒存在下 **12** と反応させると、含窒素複素環 **13** が収率良く得られることが報告された。また、TiX<sub>4</sub>, TMSCl 及び Li より調製される Ti-N 錯体混合物 (**11**) を **14** 及び **16** と反応させると、**15** 及び **17** が得られることも見出した。**15** 及び **17** からのアルカロイド pumiliotoxin C 及び monomolin I の全合成もそれぞれ達成された。



#### 参考文献

- 1) Mori, M.; Takimoto, M. *Modern Organometal Chemistry* (Tamaru, Y. Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2005), 205-223.
- 2) Mori, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4210-4227.

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- 1) 触媒効率の高い触媒系の探索と新たな触媒の開発 (CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> 固定化反応での触媒サイクル達成例が極めて少ない)
  - 2) 基質適用性の拡大
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- 1) 工業的プロセスに利用できる反応系の開発 (特に CO<sub>2</sub> に関しては地球温暖化対策の観点からも重要である。)

#### キーワード

二酸化炭素固定, 窒素固定, 遷移金属, 含窒素複素環, 地球温暖化,

(執筆: 佐藤 美洋)