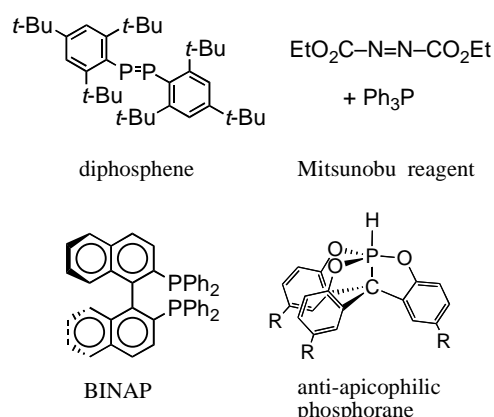


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	9. 有機典型元素化学
中項目	9-4. 15 族元素化学
小項目	9-4-1. N, P

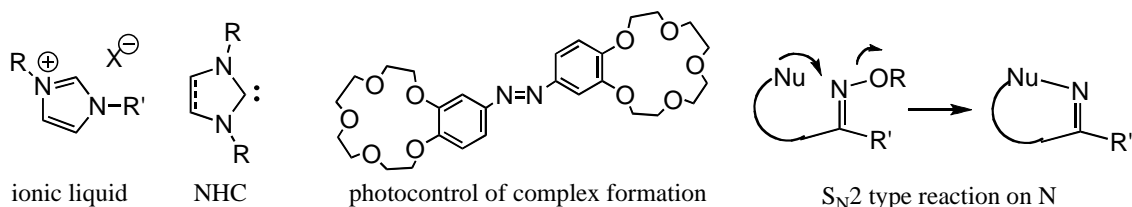
概要（200字以内）

窒素は、多くの複素環の構成元素として医薬品に幅広く含まれる。窒素官能基の中でもアゾ基は多方面で活用されている。一方、リン化学は Ph_3P と $\text{P}=\text{P}$ 二重結合化合物の合成以来、高配位および低配位リン化学として発展してきた。Wittig 反応、光延反応の開発や BINAP などの金属配位子の開発は、不斉合成など有機合成化学の発展に大きく貢献した。最近、スピロ型キラル相関移動触媒の開発、 P_2 分子の発生、リン化合物の OLED への応用が達成され、さらには、細胞増殖能をもつデンドリマーが見出された。



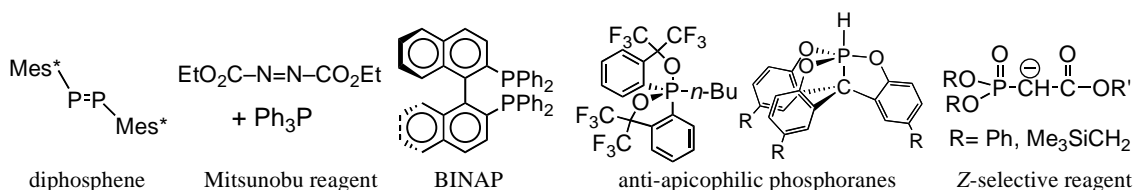
現状と最前線

現状：窒素、リンは、DNA の構成単位である塩基とリン酸中に含まれる重要な元素である。窒素は、多くの複素環の構成元素であり、医農薬中に幅広く見られる。複素環の一つであるイミダゾールは、新規な媒体として注目を集めているイオン液体のカチオン部位として、含窒素複素環カルベン、NHC は電子供与性の高い金属配位子として、窒素酸化物 NO は生体機能との関連でそれぞれ注目されている。アゾ化合物は染料としてばかりでなく、光スイッチ等多面で活用されている。窒素化合物の反応として、オキシム窒素上での $\text{S}_{\text{N}}2$ 的置換反応が開発され、含窒素複素環の新規な合成法を提供するに至った。

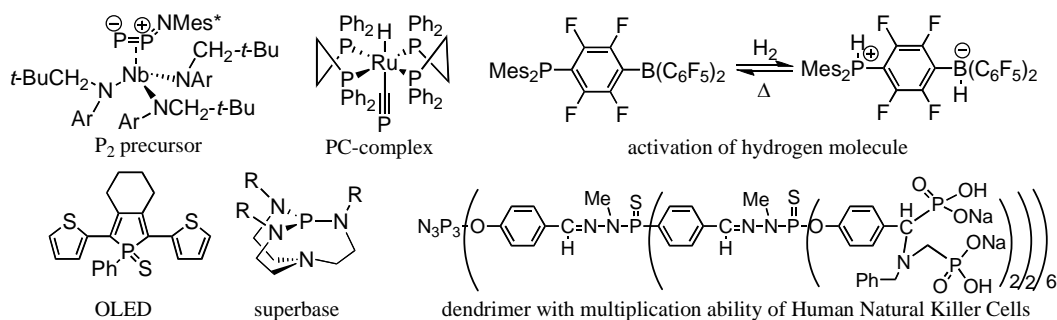


一方、リン化学は Wittig が合成した Ph_3P に端を発する高配位リン化学や $\text{P}=\text{P}$ 二重結合化合物の合成以来盛んになった低配位リン化学などの基礎研究と、Wittig 反応や光延反応に代表される有機合成上有用な反応の開発、BINAP などの金属配位子の開発による不斉合成反応や従来困難であった基質を用いたクロスカップリング反応の開発などの応用研究の両面で発展してき

た。低配位リン化合物としては、ホスファアレンなどの累積2重結合化合物や、ジホスファブタジエンなどが合成されている。また、ホスファアルキンは複数の低配位リンを含むリン化合物の合成中間体として利用され、炭素をリンに置き換える化学に貢献した。これらは、立体保護により達成されてきた。高配位リン化合物としては、アニオン性および中性の6配位化合物が合成されている。5配位リン化合物は通常三方両錐構造をしており、結合の特性から、アピカル位を電子求引性基が占める方が安定であり、apicophilicityといわれている。これに反した化合物も合成されるようになった。Wittig 反応中間体、5配位オキサホスフェタンも置換基を工夫することによって安定に単離できている。一方、 α -ホスホリル基により安定化されたカルボアニオンとカルボニル化合物との反応は、Horner-Wittig 反応などと言われるが、その中でオレフィンの Z-選択性の高い反応が注目されている。



最前線：最近、スピロ型キラル相関移動触媒の開発や窒素活性種であるニトレンの安定化が達成された。一方、ニオブ錯体による低配位リン活性種、 P_2 の発生法の開発、PCの配位錯体の単離、ホスフィノボランによる可逆的水素分子貯蔵およびホスホール誘導体の OLED への応用が行われ、超強塩基の有機合成への利用も成されている。さらに、ホスホン酸塩を末端に持つ dendrimer 型高分子に Human Natural Killer Cells の増殖効果があることが見出された。



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

高配位窒素化合物の合成、アミノリン酸の縮合ポリマーの合成と物性評価、チオニトロソやホスフィノチオイリデンなどの単離と構造解析。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ホスフィニデンの単離と電子状態の解明、生体エネルギー利用。

キーワード

NHC、低配位リン化合物、高配位リン化合物、光延試薬、不斉合成