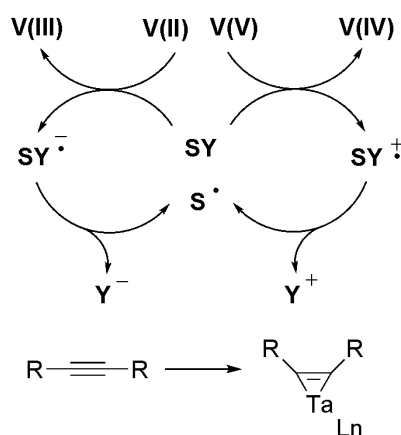


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-3. 5族元素化学
小項目	10-3-1. V, Nb, Ta

概要（200字以内）

5族元素で有機合成に用いられる金属はバナジウム、ニオブ、タンタルである。特に、バナジウムは古くから酸化触媒や重合触媒として用いられ、その合成化学的な有用性は高いものである。ルイス酸としての特性に基づいた反応やレドックス機能に基づいた酸化および還元反応が開発されている。量論的に用いられることも多く、触媒系が構築できれば、合成化学的により有用になる。触媒的ピナコールカップリング反応がその例である。



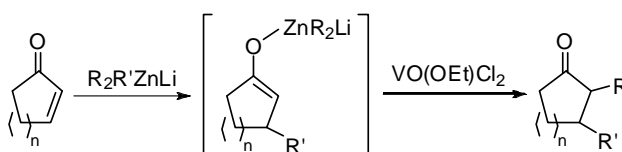
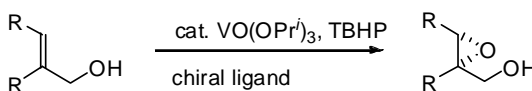
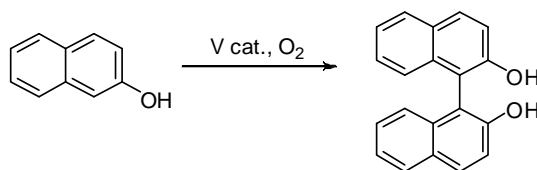
現状と最前線

バナジウム、ニオブ、タンタルは多様な酸化状態をとることができ、酸素との親和性が高い。高酸化状態の化合物はルイス酸として機能するとともに酸化剤として反応に関与する。一方、低酸化状態のものは、還元剤として有機合成反応に用いられる。いずれの金属もレアメタルとして材料に利用されている。

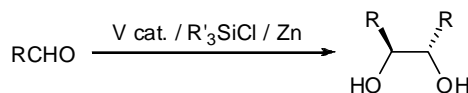
バナジウムは生体必須元素であり、ホヤ血球細胞でのバナジウムイオンの濃縮だけでなく、ニトロゲナーゼやハロペルオキシダーゼなどの酵素において、レドックス反応に関与している。さらに、抗腫瘍剤や糖尿病治療剤としても関心が持たれている。Ziegler-Natta型触媒として重合反応に有用である。

バナジウム化合物は一電子レドックス系を形成するので、その特性を活かした反応が開発されてきた。オキソバナジウム(V)化合物は酸化能力を有するルイス酸として位置づけられ、カルボニル化合物の酸化的変換に有用である。有機典型金属化合物が基質の場合には、酸化的リガンドカップリング反応が見られる。フェノールの酸化では、触媒的不斉カップリング反応が可能である。不斉エポキシ化反応の触媒ともなる。オキソ基を活用したシグマトロピー転位反応が知られている。低酸化状態のバナジウム化合物は脱酸素反応のほか、ピナコールカップリング反応を誘起する。最近、クロロシランおよび亜鉛などの共還元剤存在下、触媒的に反応が進行し、ジアステレオ選択的にさらにエナンチオ選択的に *vic*-ジオールを与えることが明らかになり、炭素-炭素結合形成のための非常に有用な合成手法となった。

一方、ニオブおよびタンタル化合物に関しては、有機合成への利用例は多くはない。例えば、低原子価のニオブを用いる選択的なピナコールカップリング反応と脱フッ素を利用する反応、タンタル-アルキン錯体を用いる合成反応などが挙げられる。タンタル-アルキリデン錯体はメタセシスの研究初期に注目されたが、実際の有機合成にはほとんど用いられていない。



国際バナジウム化学・生物化学シンポジウムが定期的開催され、バナジウムの化学および生物化学に



する情報交換を行っている。2006年には第5回シンポジウムが米国化学会とのジョイントの形でサンフランシスコにおいて開催された。第6回は2008年にポルトガルで、第7回は第3回に引き続き日本で開催される予定である。

バナジウムに関する総説：Vanadium in Modern Organic Synthesis, Toshikazu Hirao, *Chem. Rev.*, **97**, 2707-2725 (1997).

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

ハロペルオキシダーゼの機能を合成化学的に活用した高効率触媒系が構築できれば、環境にもやさしい触媒的な酸化的ハロゲン化反応が開発できる。

バナジウム錯体は糖尿病治療薬として有望視されている。

他の前周期遷移金属と同様に、有機合成反応には化学量論量用いることが多い。触媒サイクルが構築できれば、さらに合成化学的有用性が高まる。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ニトロゲナーゼの機能を有する実用的触媒システムが開発できれば、画期的窒素固定法が可能になると考えられる。

キーワード

レドックス・エポキシ化反応・酸化的ハロゲン化反応・酸化的カップリング反応・ピナコールカップリング反応

(執筆者：平尾俊一)