

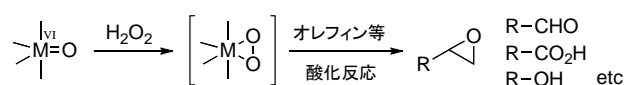
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-4. 6族元素化学
小項目	10-4-2. Mo, W

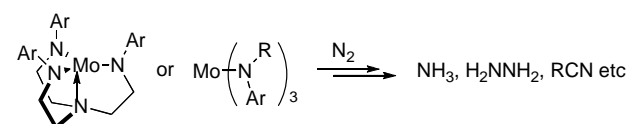
### 概要（200字以内）

これら遷移金属錯体の合成反応への利用は触媒反応への活用が中心となっており、特に高原子価オキソ錯体を触媒とするアルケン類の酸化反応、また低原子価カルボニル錯体を触媒とするアルキン類の求電子的な活性化に基づく炭素骨格形成反応などがその代表例として挙げられる。また、モリブデン錯体を利用する窒素固定反応も他の遷移金属錯体に見られない特徴的な反応である。これらの錯体に関しては、元素戦略の観点からも触媒効率の向上が重要な課題である。

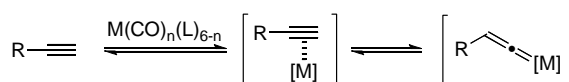
- 高原子価オキソ酸と過酸化水素水による触媒的酸化反応



- 三価モリブデンアミド錯体を鍵とする窒素固定

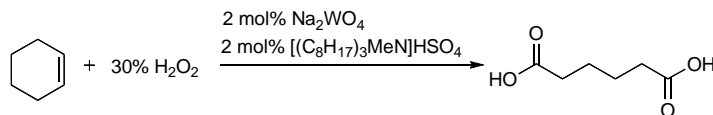


- 低原子価カルボニル錯体によるアルキン類の求電子的活性化

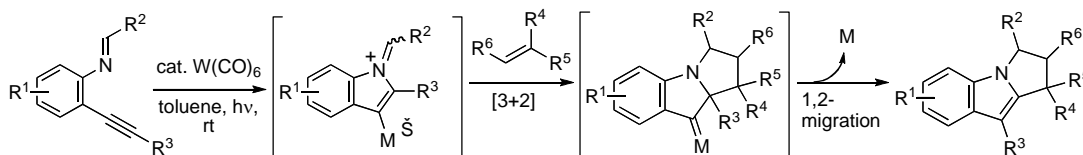
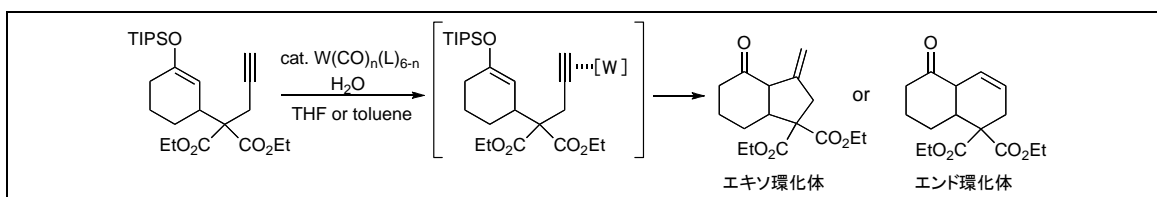


### 現状と最前線

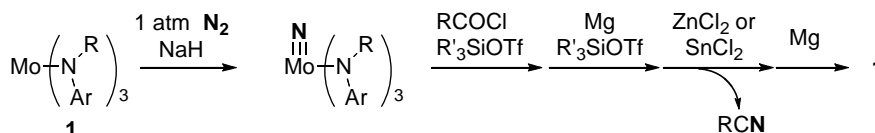
モリブデンあるいはタングステン錯体の有機合成反応への利用としては、古くはFischer型カルベン錯体を利用する反応などが著名であったが、これら化学量論量の錯体を利用する反応から、触媒量の錯体を利用する反応へと研究課題がシフトしつつあるのが現状である。古くからモリブデンあるいはタングステンの高原子価オキソ錯体を触媒とする酸化反応に関する研究が行われていたが、最近ではその触媒効率の向上がめざましく、過酸化水素水を再酸化剤としアルケンのエポキシ化反応、アルコールの酸化反応、ジオールの開裂反応などにおいて、超効率的な触媒反応が実現されてきている。またこれら多くの酸化反応は水中で行うことができ、副生物が水のみであることから、グリーンケミストリーの観点からも重要な反応といえる。



また、0価タングステンカルボニル錯体を触媒として用いるアルキン類の求電子的な活性化、および末端アルキン類から生成するビニリデン錯体形成を利用する炭素骨格形成反応に関する研究も最近活発に行われており、シリルエノールエーテルのアルキンへの分子内付加反応や、金属含有イリド種の生成など新しい形式の反応が次々と開発されている。



もう一つの重要な反応として、窒素固定反応が挙げられる。均一系金属触媒による窒素固定化反応の開発研究は、ニトロゲナーゼの活性中心元素であるモリブデンの錯体を中心に研究が展開されており、現在では配位子の設計によりヒドラジンあるいはアンモニアへの還元反応が、原理的には触媒的に進行するところまで発展してきている。また、1気圧の窒素を窒素源とする有機ニトリル化合物の合成も最近実現されている。



この他にも、 $\pi$ アリルモリブデン種を利用するアリル化反応や、ヒドリドモリブデン種を活用する反応なども活発に研究されているが、紙面の都合上、詳細は省略させていただく。

#### ・参考文献

酸化反応：K. Sato, M. Aoki, and R. Noyori, *Science*, **281**, 1646-1647 (1998).

アルキン活性化：H. Kusama and N. Iwasawa, *Chem. Lett.*, **35**, 1082-1087 (2006).

窒素固定：M. D. Fryzuk and S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **200-202**, 379 (2000); R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 955 (2005).

#### 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

タングステン等の価格が急激に上昇している現在、元素戦略の観点から、触媒反応の効率化が一つの大きな課題であることは間違いない。酸化反応の触媒効率はずでに非常に高いものであるが、より一層の効率化、また反応の適用範囲の拡大が望まれる。また、アルキン類の活性化に基づく反応に関しては、今後触媒効率の向上が重要な課題となろう。同時に、純粋科学的な視点からは、これら触媒を利用した新しい形式の反応の実現が望まれる。

##### ・10年後までに解決・実現が望まれる課題

窒素固定化反応の触媒化は、困難ではあるが極めて重要な課題であり、10年以内に効率的な窒素固定化反応の実現が望まれる。

#### キーワード

酸化反応、求電子的活性化、窒素固定、アリル化

(執筆： 岩澤伸治・草間博之 )