

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	10-5. 7族元素化学
小項目	10-5-1. Mn, Re

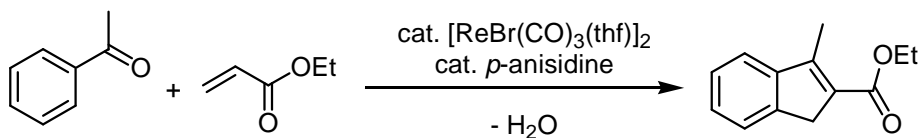
<p>概要（200字以内）</p> <p>マンガンは安価で、高原子価のマンガン塩が入手容易であるため酸化剤として利用されることが多い。問題点は、酸化剤が原料に対し過剰量必要なことである。酸化剤としての利用を除くと、有機合成にそれほど用いられていない。レニウムは高価で供給量も多くないため、触媒として用いるしかないが、有機反応への利用はまだ少なく、特徴的な反応の開発が望まれる。</p> <p style="text-align: center;">酸化反応以外でマンガンに特徴的な反応</p> $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3 \xrightarrow[\text{THF, HMPA}]{\text{Me}_3\text{SiLi, MeMgI, MnCl}_2} \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$
--

<p>現状と最前線</p> <p>マンガン</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>マンガンはクラーク数の大きな金属で(存在量 3 億 ton)、とくに海洋底(5000 m 前後)にマンガン団塊として豊富に存在する。鉄に混ぜる合金の原料などとして需要も多い(2190 万 ton)ため、資源としては 14 年程度での枯渇が心配されている。マンガン金属の価格は安い。マンガンは 7 族であり多くの酸化状態をとることができるが、2 価が安定なので、高酸化状態のマンガンは酸化剤になる。</li> <li>有機合成反応には、酸化剤として高酸化状態のマンガン(KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>)が知られており、とくに後者はアリルアルコールからエノンへの官能基選択的な酸化には不可欠な反応剤である。別途に酸化剤を加え、マンガン化合物の量を触媒量に減らす手法も報告されているが、化学量論量(過剰量)を用いる反応を置き換えるには至っていない。</li> <li>酢酸マンガン(III)は酢酸銅(II)とともに、酸化的にラジカルを発生させる反応剤として用いられている。</li> <li>有機リチウムやマグネシウム化合物にマンガン塩を加えると金属交換反応(トランスメタル化)により、有機マンガン種が生じる。有機リチウムやマグネシウム化合物を 1 当量用いるとアルキルマンガン種が生じ、酸ハロゲン化合物などに選択的に求核反応する(Normant, Cahiez)。一方、有機リチウムやマグネシウム化合物を過剰量用いると、マンガンアート錯体が生じる。この反応剤はアセチレンなどに付加反応するとともに、1 電子還元剤としても働く。</li> </ul>
---

- ・ マンガン金属 ( $E^0/V = -1.18$  (Mn(II)/Mn(0)) は亜鉛 ( $-0.76$  (Zn(II)/Zn(0))) より強い還元力をもっているが、そのままでは有機化合物の還元剤として働きにくい。しかし金属ハロゲン化合物、例えばクロム(III)塩を共存させるとクロム(II)に速やかに還元するため、クロム(II)を触媒量に減らすときの還元剤として用いられている。また、微量の鉛と  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  を加え活性化すると、ハロゲン化アルキルを還元してアルキルラジカルを発生する。
- ・ 不斉な salen がマンガんに配位した錯体は不斉酸化反応などの触媒として働く。
- ・ 工業的には、マンガンの酢酸塩は酸素によるラジカル酸化反応の触媒として、アセトアルデヒドから過酢酸を経て酢酸を合成するときに用いられている。

### レニウム

- ・ レニウムはモリブデンの鉱石である輝水鉛鉱  $\text{MoS}_2$  中にごく少量含まれモリブデン精製の煤煙や特定の銅鉱石の副産物中から得られる。レニウムは存在量 (2400 ton) も非常に少なく、高価であるが、現時点では需要も多くない (33 ton) ため、急激に不足することはない。
- ・ 希少で高価なレニウムは工業的に大量には利用されていない。
- ・ 高原子価レニウムとしては、 $\text{Re}_2\text{O}_7$  が酸化剤としてオレフィンのエポキシ化反応などに、また、過レニウム酸アンモニウム ( $\text{Bu}_4\text{NReO}_4$ ) は Lewis 酸触媒として Beckmann 転位やオキシム窒素上での  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応などに用いられている。5 価の錯体  $\text{ReOCl}_3$  も Lewis 酸としてベンジル位での置換反応に用いられている。
- ・ 低原子価レニウムの一酸化炭素錯体  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{thf})]_2$  は、ルテニウムやロジウム錯体と同様に、ベンゼン環上の炭素-水素結合を活性化し、不飽和結合の挿入反応を触媒する。



### 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
  - ・ 酸化剤としてのマンガンの量を減らすための触媒サイクルの構築 (官能基選択性などを保ち、酸化剤も安価で使用しやすいこと。)
  - ・ マンガンを触媒量用いる炭素-炭素結合形成反応の開発。
  - ・ レニウム特有の触媒反応の探究と開拓
  - ・ 有機合成反応におけるレニウム錯体の代替触媒としてのマンガン錯体の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ マンガンやレニウムを用いる反応において金属をベースメタルで行なう技術

### キーワード

マンガン団塊、酸化剤、ラジカル、Lewis 酸、C-H 結合活性化

(執筆: 高井和彦)