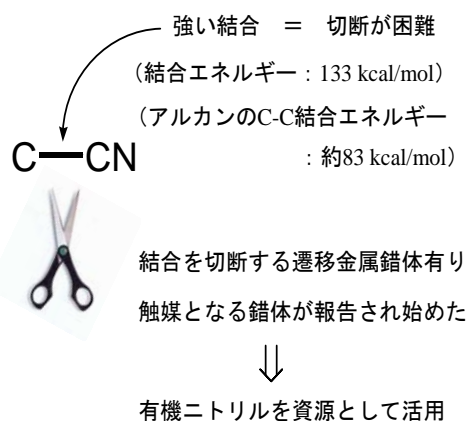


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-3. 有機遷移金属化合物
小項目	2-3-1. 有機ニトリルの触媒的 C-CN 結合切断

概要（200字以内）

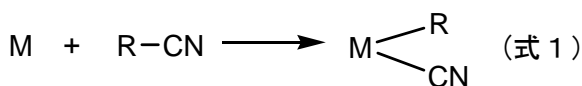
炭素-炭素結合は強いため、その切断反応は重要研究課題の1つと言える。有機ニトリルの C-CN 結合は特に切断が困難である。この C-CN 結合を温和な条件下で切断できる遷移金属錯体が報告されている。その多くは化学量論反応であるが、触媒として作用する錯体も近年報告され、有機ニトリルの資源としての有効利用が期待できる状況になってきた。今後は、より高活性触媒やシアノ基の有機物への立体選択的導入触媒が期待される。



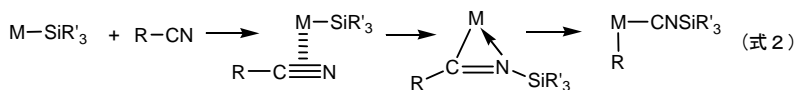
現状と最前線

アルカンの炭素-炭素結合エネルギーは約 83 kcal/mol とかなり大きく、従ってこの C-C 結合の切断は容易ではない。そのため生物は C-C 結合を生体物質の基本骨格に用いているとも言える。なかでもアセトニトリルの C-C 結合エネルギーは 133 kcal/mol と非常に大きく、また分子内にひずみもないので、その結合切断は特に難しい。合成化学において、アセトニトリルをはじめとする有機ニトリルは極性の大きな溶媒として、また錯体化学においては金属から脱離可能な弱い配位子として、広く利用されている。これは反応系においてそれ自身が反応しない、安定な化合物であることに起因している。しかし一方、有機ニトリルは炭素-窒素の貴重な資源であるので、C-CN 結合が温和な条件化で切断できれば、資源活用の面からその意義は大きいと言える。

遷移金属錯体による有機ニトリルの C-CN 結合切断の最初の報告例は 1971 年に行われた。その後 20 報近くの報告が行われたが、そのほとんどが 10 族遷移金属錯体によるものであり、他に Mo, Co, Cu, U 錯体を用いた報告も数例もある。これらはいずれも C-CN 結合の遷移金属への直接的な酸化的付加反応による C-CN 結合切断反応である (式 1)。

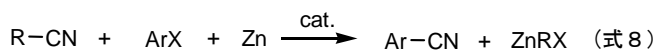
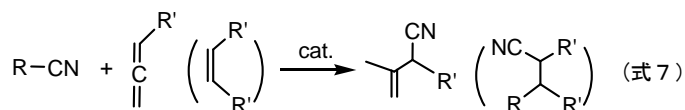
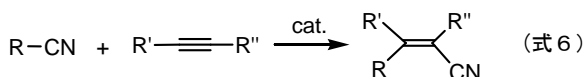
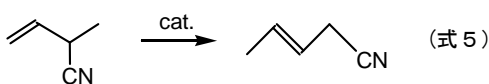
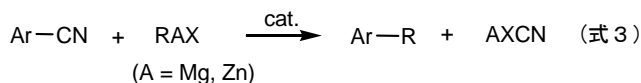


これに対して、近年全く新しいタイプの C-CN 結合切断反応が報告さ



れた。これは遷移金属上にシリル基をもつ錯体による C-CN 結合切断反応であり、有機ニトリルの金属への η^2 -配位、シリル基の金属からニトリル窒素への転位、そして C-CN 結合の切断という一連のステップからなる反応である (式 2)。

遷移金属錯体による C-CN 結合切断反応の多くは化学量論反応であるが、触媒反応への展開に成功した例も報告されるようになってきた。Grignard 試薬やアルキル亜鉛との反応 (式 3)、リチウムアミドとの反応 (式 4)、シアノオレフィンの異性化反応 (式 5)、アルキンのアリールシアノ化およびアリールシアノ化反応 (式 6)、1,2-ジエンやアルケンへのシアノエステル化反応 (式 7)、アルキルニトリルからアリールニトリルへの変換反応 (式 8)、有機ニトリルとヒドロシランのシリルシアニドへの変換反応 (式 9) が報告されて、有機ニトリルの有効活用が期待できる状況になってきた。



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
 - ・ 有機ニトリルの C-CN 結合切断を行う、より高活性な触媒の開発
 - ・ 有機ニトリル由来のシアノ基を、他の有機物へ導入する反応の応用範囲の拡大
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 有機ニトリル由来のシアノ基の立体選択的導入 (キラルコントロール触媒の開発)
 - ・ C-CN 結合に加えて、B-CN, N-CN, P-CN, O-CN, S-CN といった強い結合を切断する金属錯体触媒の開発

キーワード

有機ニトリル、C-CN 結合切断、触媒反応、シアノ化反応

(執筆者: 中沢 浩)