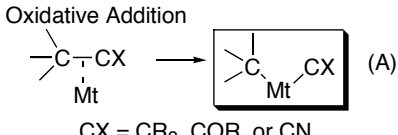
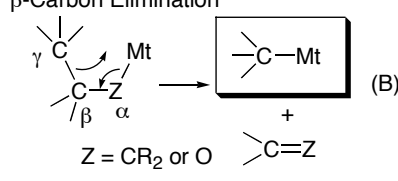


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-5. 不活性官能基の活性化
小項目	3-5-1. C-CN, C-COH 活性化

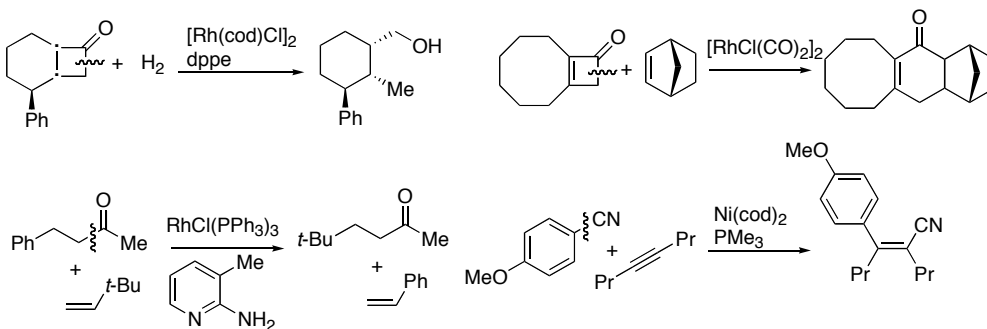
概要	
<p>炭素-炭素結合切断は、一般にエネルギー的に不利な過程であるが、遷移金属触媒反応に含まれる還元的脱離および不飽和結合挿入の逆反応である酸化的付加 (A) や <math>\beta</math>-炭素脱離過程 (B) を利用することにより、小分子への開裂、環拡大や環縮小、他の分子との新たな結合形成などのユニークな反応を達成することができる。現在活発に研究が行われており、第三級アルコールやニトリルの反応が最近の代表的なトピックスとしてあげられる。</p>	<p>Oxidative Addition</p>  <p><math>CX = CR_3, COR, \text{ or } CN</math></p> <p><math>\beta</math>-Carbon Elimination</p>  <p><math>Z = CR_2 \text{ or } O</math></p>

#### 現状と最前線

炭素-炭素結合の切断を伴う遷移金属触媒反応が、近年注目を集めている。炭素-炭素単結合の切断は、一般にエネルギー的に不利な過程であるが、触媒反応に含まれる還元的脱離および不飽和結合挿入の逆反応である、酸化的付加や  $\beta$  炭素脱離過程を利用することにより、小分子への開裂、環拡大や環縮小、他の分子との新たな結合形成などのユニークな反応を達成することができるため、現在国内外で活発に研究が行われている。

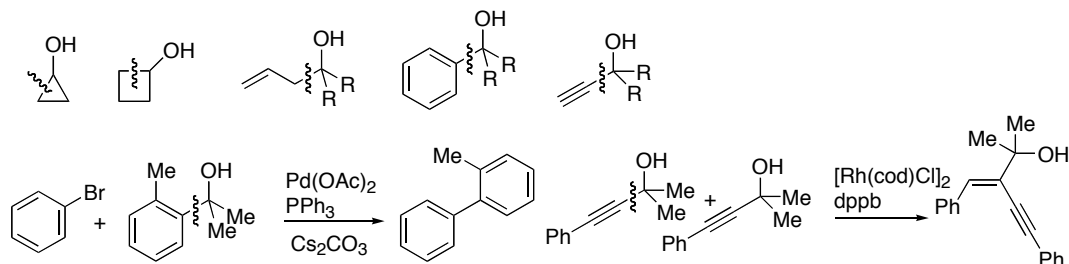
酸化的付加を経る触媒反応<sup>1-3)</sup>は、小員環の環開裂に基づく例が主流であったが、最近非環状ケトン（イミンを経由する）やニトリルの  $\alpha$  炭素の結合切断を伴う反応も開発されている。錯体の中心金属としてはロジウムやパラジウムが用いられる。ニトリルの反応ではニッケルが高活性を示すことが見出されている。

#### 酸化的付加を経る触媒反応の例



$\beta$ 炭素脱離を伴う反応<sup>1-6)</sup>もさかんに研究が行われるようになっており、特にメタルアルコールを経る反応はめざましく発展している。このタイプの反応でもパラジウムやロジウム触媒がよく用いられる。

炭素-炭素結合切断をうける第三級アルコール類と触媒反応例



- 1) M. Murakami, Y. Ito, *Top. Organomet. Chem.* (Ed. S. Murai), **1999**, 3, 97.
- 2) 村上, 最新有機合成化学 (現代化学増刊), 奈良坂, 岩澤編, **2005**, 14, 85.
- 3) T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1462.
- 4) T. Nishimura, S. Uemura, *Synlett*, **2004**, 201.
- 5) T. Satoh, M. Miura, *Top. Organomet. Chem.* (Ed. J. Tsuji), **2005**, 14, 1.
- 6) M. Murakami, M. Makino, S. Ashida, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1315.

将来予測と方向性

- ・短期的：さらに多様な官能基が鍵過程で関与する触媒的炭素-炭素結合切断反応の開発。
- ・長期的：鑄型触媒などを用い、有機化合物の任意の位置で、効率よく炭素-炭素結合切断を行うこと。

キーワード

炭素-炭素結合切断、遷移金属錯体、カップリング

(執筆者：三浦 雅博)