

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

毒性の低いシアノ化反応

1. 既存シアノ化プロセス

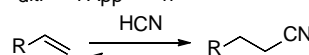
ニトリル基は、機能性化学品に広範に含まれ、電子材料、化粧品、医薬品、農薬の製造に欠かせない。ニトリルの導入にはシアン化水素 (HCN) が一般的に用いられ、例えば、6,6-ナイロンの原料として知られるアジポニトリルは、HCN とアルケンから 100 万トン/年のスケールでデュポン社によって製造されている (図)¹⁾。HCN は有用なシアノ化試薬として知られているが、HCN の毒性や爆発性に起因するプロセスとしてのリスクが指摘されている。

2. シアノ基移動を利用したニトリル合成方法

2016年にMorandiらのグループは、HCNを使用せずにニトリルを簡便かつ高収率に合成する方法として、ニッケル触媒の存在下、アルキルニトリルとアルケンを反応させ、アルキルニトリルからシアノ基をアルケンへと移動させ望みとするニトリルを合成する方法を報告した (図)²⁾。本手法で、実際に60種類のニトリルについて反応結果が紹介されている。反応は、ニッケル触媒が原料ニトリルのC-CN結合に酸化的付加、続くβ-ヒドリド脱離と配位子交換、還元的脱離を経て進行していると想定され、Niの0価触媒およびLewis酸触媒としてAl触媒が協奏的に働き、各段階は平衡状態である。そのため例えば、共生するアルケンにガス化するものを選択し系外に放出することで平衡を容易にずらし、高収率反応

を達成できる。また本反応の特徴として anti-Markovnikov型の生成物を与えることがあげられる。

Traditional Approach



Morandi Group's Reaction

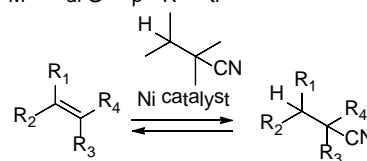


図. シアノ化反応 (上が一般的な方法、下が Morandi らにより提唱された方法)

熱力学的平衡を利用した反応設計のため、逆反応も可能で、ノルボルナジエン (NBD) など歪みを持つアルケンを共存させ、シアノ化反応時と同様の触媒反応条件で、NBD にシアノ基を移動させることによりニトリルからアルケンを合成できる。

3. まとめ

熱力学的平衡を利用した斬新なニトリル合成方法として興味深い。一方で、均一系触媒、スケールアップ、副生物、不活性ガスの使用、エネルギーの利用効率の観点で、現状では実用化可能な反応とは言い難い。固体触媒の開発、共生物の活用、生産性の検討などを含め、今後の展開に期待したい。

1)G. Romeder, Hydrogen Cyanide, *e-EROS*, **2001**.

2)X. Fang, P. Yu, B. Morandi, *Science*, **2016**, *351*, 832.