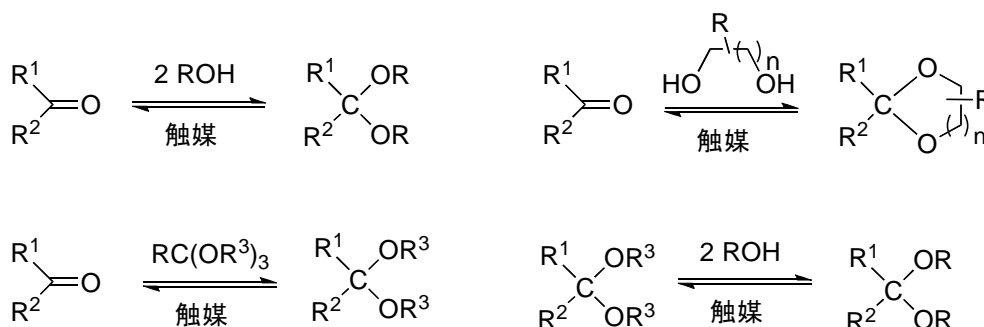


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	2. 保護基
中項目	2-2. カルボニル基の保護
小項目	2-2-1. アセタール化

概要（200字以内）	
<p>アセタールは、保護基として用いられ、アルデヒドやケトン類のカルボニル基を、酸触媒存在下、アルコール又はオルトエステルとの縮合により合成する。生成したアセタールを別のアルコールとさらに反応させても得られる。穏和な反応条件における保護/脱保護反応の高い反応性や選択性・特異性を求め、新規保護基の開発と再使用、経済性、分離・処理・廃棄のし易さ等を兼ね備えた環境配慮型の触媒の開発が最前線の課題である。</p>	<p>アセタール化（保護）/ 脱アセタール化（脱保護）</p>
現状と最前線	
<p>アセタールは、塩基性条件や有機金属試薬など多くの求核剤に対して安定であることから、これら試薬に活性なアルデヒドやケトン類のカルボニル基をアセタールに変換して一時的に保護するときしばしば用いられる重要な化合物群の1つである。様々な反応を駆使して一連の有機合成反応を行うときには、保護（アセタール化）と脱保護（脱アセタール化）はかなり頻繁に用いられる。保護/脱保護には次のことが要求される。（1）効率的で容易に保護基が導入されること。（2）保護試薬（アルコールあるいはその等価体）が安価で入手容易なこと。（3）生成するアセタール構造に新たな立体中心ができるなどの複雑性を避け、容易に同定できること。（4）クロマトグラフィー等の精製方法に対して安定であること。（5）アセタール結合が脱保護以外の多くの反応や反応条件に対して安定であること。（6）穏和な反応条件下、特異的な反応により効率的かつ選択的に脱保護されること。（7）脱保護により生じた副生成物が基質（カルボニル化合物）から容易に分離できること。カルボニル化合物のアセタール化には大別して次の3つの方法がある。1. カルボニル化合物とアルコールからの合成（通常メタノール、1,2-エタンジオール等の単純で低沸点アルコールを反応させる）2. カルボニル化合物とオルトエステルからの合成（オルト蟻酸メチルなどを直接反応させる）3. アセタール交換反応（メタノール等のアルコールからなるアセタールと導入したいアルコールを交換反応させる）。p-トルエンスルホン酸等のブレンステッド酸、スカンジウムトリフラート等のルイス酸、アンモニウムやリチウム塩、各種金属イオンや酸を担持したモンモリロナイト、カオリナイト、ゼオライト、シリカゲル、高分子等の固体触媒等々、穏和な反応条件における保護/脱保護の高い反応性や選択性等の要求を満たし、入手や取り扱いの容易さ、極少使用量、回収再使用、</p>	

分離精製の容易さ, 非腐食性, 経済性, 毒性, 廃棄のし易さ等を考慮した環境配慮型の特徴を兼ね備えた触媒が開発されている。フッ素アニオンに特異的なシリル基をもつ保護基や光やラジカル反応を利用した特異的脱保護など更なる高効率かつ特異的新規保護/脱保護基の開発が望まれる。



P. G. M. Wuts, T. W. Green, "GREEN'S PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS", 4th ed., WILEY-INTERSCIENCE, 2007. P. J. Kocienski, "PROTECTING GROUPS", 3rd ed., Georg Thieme Verlag, New York, 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

- 1) 高効率かつ環境配慮型の新規触媒の開発
- 2) 環境配慮型で高効率かつ高い選択的, 特異的反応性を有する新規保護基の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 保護・脱保護における保護基および触媒の安定性, 反応性, 特異性, 選択性等の情報を含めた反応の一元的・包括的データベース化 (アセタール以外の他の保護基も含む)

キーワード

保護, 脱保護, アセタール, 触媒, カルボニル化合物

(執筆: 齊藤 隆夫)