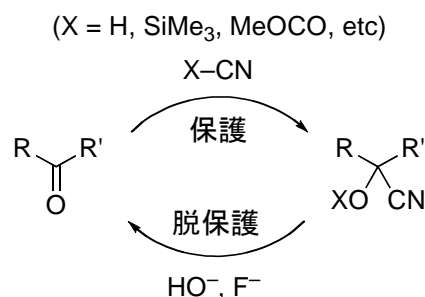


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	2. 保護基
中項目	2-2. カルボニル基の保護
小項目	2-2-3. シアノヒドリン

概要（200字以内）

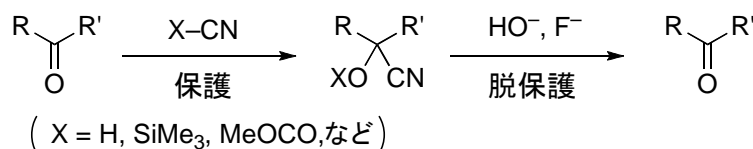
シアノヒドリンおよびその誘導体をカルボニル基の保護基として利用することができる。一般に保護にはシアン化物イオンが用いられ、脱保護にはアルカリ性水溶液やフッ化物イオンが用いられる。飽和脂肪族ケトンと α 、 β -不飽和ケトンとの反応性の差を利用したケト基の選択的な官能基変換も可能である。脱保護の段階に速度論的光学分割をうまく組み合わせることができれば、将来的に不斉合成への幅広い展開も期待できる。



現状と最前線

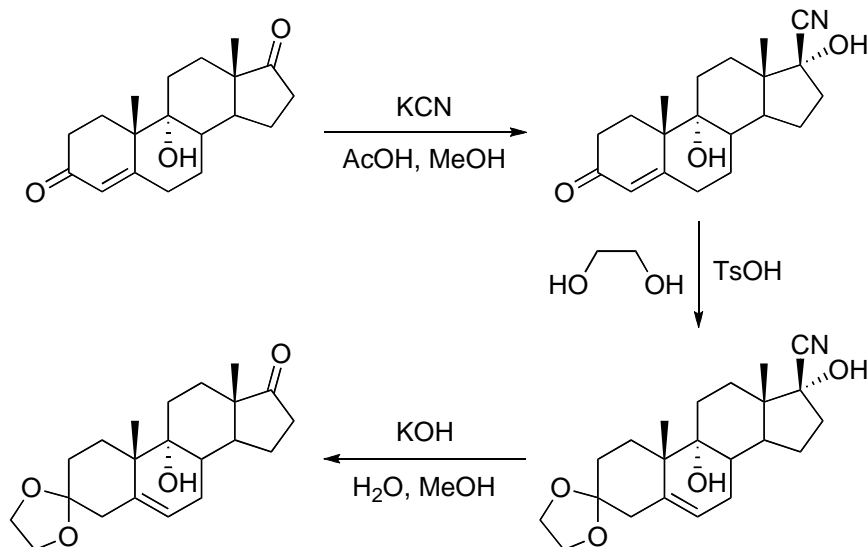
カルボニル基の保護基としてシアノヒドリンおよびその誘導体を利用することができる。一般的なスキームは図1に示すとおりであり、カルボニル化合物にシアン化カリウム、シアノトリメチルシラン、シアノギ酸メチルなどを作用させてカルボニル基を保護する。また、アルカリ性水溶液やフッ化物イオンで処理することにより脱保護を行うことができる。

図1



基質としてケトンとアルデヒドを用いることができるが、アルデヒドから誘導されたシアノヒドリンは脱保護条件下でしばしば副反応を伴うため、ケトンの保護基としての利用例が多い。一般に飽和脂肪族ケトンの反応性は α 、 β -不飽和ケトンの反応性よりも高いため、基質の中にこれらのケト基が共存する場合には、選択的に脂肪族ケトンの保護を行うことができる。実際に、ステロイドケトンの選択的な官能基変換を行う際、シアノヒドリン保護が利用されている（図2）。

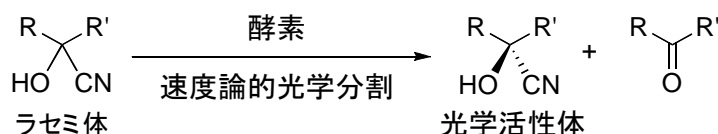
図2



シアノヒドリンは塩基性条件下では不安定であるが、酸性条件下では通常安定であり、例えばステロイドケトン由来の *D*-メトキシカルボニルシアノヒドリンは、プロトン酸 (HCl, CF₃CO₂H など)、ルイス酸 (BF₃, BBr₃, AlCl₃ など)、酸化剤 (PCC, KMnO₄, mCPBA など) に安定であることが知られている。

最近の話題としては、ラセミ体のシアノヒドリンの速度論的光学分割 (脱保護) を利用した光学活性なシアノヒドリンの合成が挙げられる (図3)。

図3



将来予測と方向性

上述したように、ラセミ体のシアノヒドリンの速度論的光学分割を利用した光学活性なシアノヒドリンの合成が最近検討されているが、その多くは酵素を利用したものである。基質の適用範囲が広く、汎用性の高い試剤や反応条件を見いだすことができれば、将来的に、脱保護を含めたシアノヒドリンの官能基変換が不斉合成の領域で広く利用される可能性がある。

キーワード

シアノヒドリン・カルボニル化合物・保護・脱保護

(執筆者： 俣野 善博)