

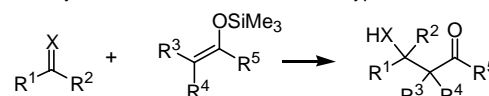
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-1. C-C 結合生成
小項目	3-1-11. 有機ケイ素化合物を用いる反応

概要（200字以内）

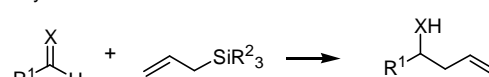
不斉ルイス酸触媒や遷移金属触媒を利用したシリルエノラートとカルボニル化合物との不斉アルドール反応やイミン類との不斉マンニッヒ型反応が活発に検討されている。また、不斉触媒を用いるアリルシランとカルボニル化合物またはイミン類の不斉アリル化反応やシアノシランによる不斉シアノシリル化反応の研究も盛んである。これらの反応のケトン基質への適用が今後の課題である。

Mukaiyama Aldol Reaction, Mannich-type Reaction



X = O, NR

Allylation Reaction

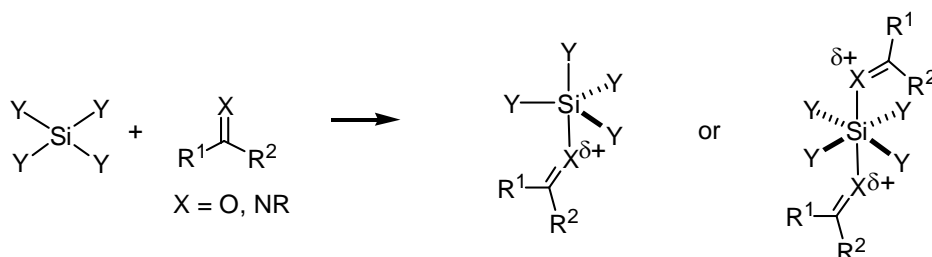


Cyanosilylation



現状と最前線

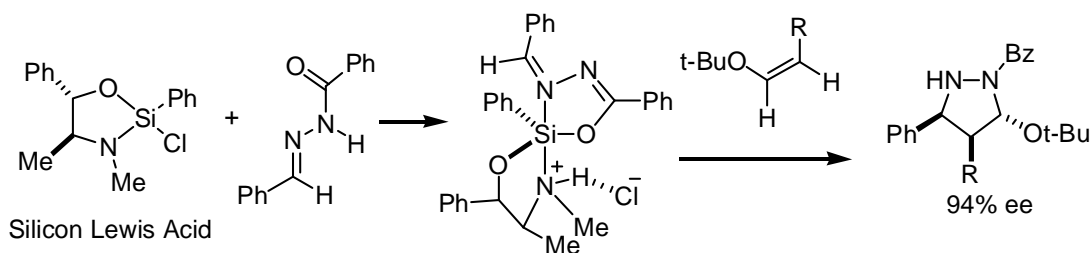
ケイ素エノラート、アリルシランおよびシアノシランなどの有機ケイ素化合物を求核反応剤として用いる触媒的不斉合成反応に関する研究は今後も活発に行われると予想される。一方、未開拓な分野として大きな発展を示す可能性があるケイ素の化学として、キラルなケイ素ルイス酸の創製および不斉ケイ素触媒による不斉合成反応の開発がある。ケイ素は電気的に陰性な基や原子と結合すると強いルイス酸性を示す。これまでにアキラルなケイ素ルイス酸を触媒とする合成反応が数多く開発されてきた。しかし、不斉ケイ素触媒の研究はほとんど例がない。ケイ素ルイス酸は、カルボニル化合物やイミン類と5配位や6配位など安定な高配位構造を形成する。ケイ素に光学活性配位子を導入すれば、安定な高配位構造の形成によりカルボニル化合物やイミン類を基質とする反応の効果的な不斉誘起につながる可能性がある。



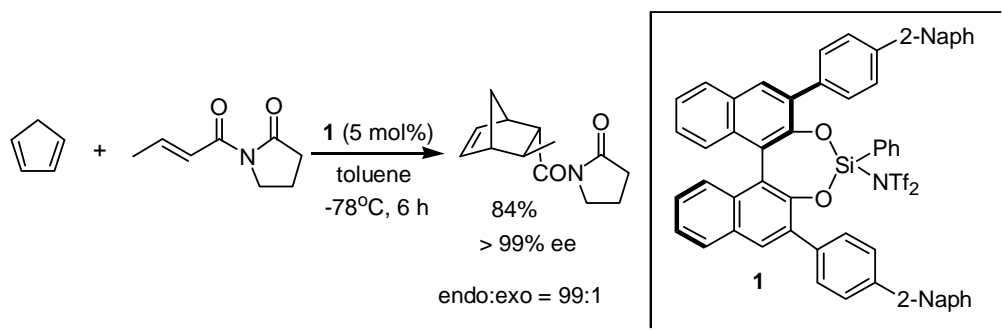
また、ケイ素ルイス酸は他の金属ルイス酸と異なり配位子の金属間交換反応による触媒の不均化を起こさないため触媒活性種を特定しやすい。この特徴は不斉ケイ素触媒の分子設計を容

易にする。ケイ素が元素として毒性をもたないことも、工業的規模での触媒プロセスへの適用を想定した場合魅力的である。

近年、触媒反応ではないが、光学活性なケイ素Lewis酸がアシルヒドラゾンと5配位ケイ素化合物を形成し、これが種々の求核反応剤と高立体選択的に反応することが報告された [Leighton et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9974]。



この結果は光学活性配位子をもつ5配位ケイ素が効果的な不斉反応場を形成することを示している。また、畠中らは光学活性なジオール配位子で修飾したシリルトリフルイミド **1** が不斉 Diels-Alder 反応に高い触媒活性を示し、良好なジアステレオ選択性および 99% ee 以上という高いエナンチオ選択性を伴って反応を促進させることを報告している [日化第87 春季年会 4C8-15、2007、大阪]。有機ケイ素化合物を当量用いる合成反応の研究は、触媒的不斉合成を除くと次第に下火になるだろう。一方、キラルなケイ素Lewis酸触媒の化学は今後大きく発展すると思われる。



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：ケイ素エノラートとケトンまたはケチミンの触媒的不斉アルドール反応または不斉マンニッヒ型反応の確立。アリルシランまたはアレニルシランとアルデヒド、ケトンまたはアルジミンの触媒的不斉アリル化反応の確立。不斉ケイ素触媒の創製および既知の不斉合成反応におけるその有効性の検証と不斉ケイ素触媒の特性の解明。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：工業的規模での利用を踏まえた不斉ケイ素触媒反応の開発。多官能性ケイ素触媒の開発と複合的触媒機能の解明。

キーワード

キラルケイ素Lewis酸触媒、触媒的不斉アルドール反応、触媒的不斉アリル化反応

(執筆：畠中 康夫)