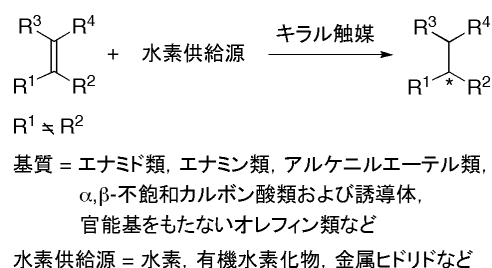


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

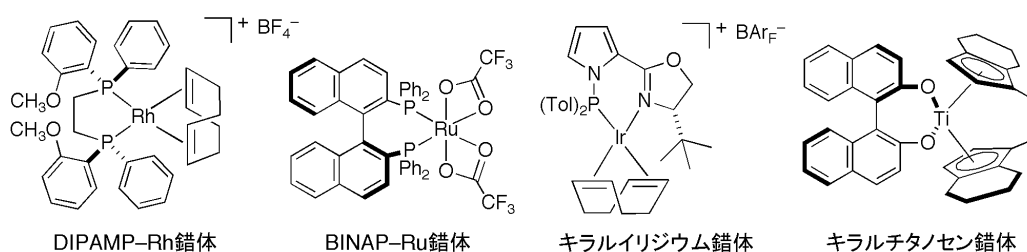
大項目	7. 不斉合成
中項目	7-1. 不斉酸化・還元
小項目	7-1-3. オレフィンの不斉還元

<p>概要（200字以内）</p> <p>オレフィン類の不斉還元は、最も基本的な不斉炭素構築法の一つであり、光学活性配位子をもつ遷移金属錯体触媒による不斉水素化の研究が数多くなされてきた。デヒドロアミノ酸類、アリルアルコール基質などについては工業化も行われている。今後は、多様なオレフィン基質を効率的に水素化できる触媒や、従来の触媒では高い反応性の得られない単純オレフィンや芳香属系化合物を効率的に不斉還元する新しい原理の開拓が望まれる。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>オレフィン類の不斉還元は、最も基本的な不斉炭素構築法の一つである。炭素-炭素二重結合は比較的分極が小さいため、極性結合の還元には有効な金属ヒドリドによる還元よりも光学活性配位子をもつ遷移金属錯体触媒による不斉水素化の研究が数多くなされてきた。触媒としては光学活性ジホスフィン配位子とするロジウム、イリジウム、ルテニウム錯体が主に用いられる。最近では、亜リン酸エステル系配位子やリン-窒素、リン-硫黄混合配位子など、多様なキラル配位子をもつ触媒による反応も報告されている。デヒドロアミノ酸類の不斉水素化による光学活性アミノ酸類の合成は、不斉合成研究分野の発展に中心的役割を果たして来た。DIPAMP-Rh(I)触媒による反応は L-ドーパの合成において工業化され、このプロセスの実用性を証明した。この貢献が認められて Knowles 博士は 2001 年にノーベル化学賞を受賞された。また、この反応の機構解明研究は、水素化に限らず多くの不斉合成反応の触媒設計に指針を与えた。野依良治 名古屋大学特別教授・理化学研究所理事長らによって開拓された BINAP-Ru(II)触媒は、対応する Rh(I)触媒に比べて高い基質一般性を示し、それまで困難であった α, β-不飽和カルボン酸やアリルアルコールなどの高エナンチオ選択的水素化を達成した。ゲラニオールから光学活性シトロネロールへの変換は工業化されている。この成果を含む不斉水素化研究の貢献により、野依教授は 2001 年にノーベル化学賞を受賞された。近傍に官能基をもたない単純なオレフィン類の不斉水素化は、従来のキラルジホスフィン配位子をもつ金属錯体触媒では困難であったが、最近見出されたキラルなリン-窒素混合配位子を有するイリジウム錯体触媒</p>	



や光学活性チタノセン、ジルコノセン錯体触媒により高いエナンチオ選択性が得られるようになった。また最近、安価に入手できるポリメチルヒドロシロキサンを水素源とする光学活性銅錯体触媒を用いる不斉還元法が報告された。この反応では α 、 β -不飽和カルボニル化合物が高エナンチオ選択的に還元できる。

この研究分野では、野依教授がノーベル化学賞を受賞されるなど、世界でも最高の水準で研究が行われており、さらなる進展が期待される。



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

不斉水素化は原子効率 100%であり、経済性と環境調和の観点から大量合成に適している。実用化されている事例もあるが、数が限られている。オレフィン類には構造や反応性の異なる様々な種類があるので、それぞれの反応に対して高い活性とエナンチオ選択性を示す触媒の開発が望まれる。

2-プロパノール、ギ酸などの入手容易な分子を水素源とする効率的な不斉水素移動型還元反応の達成が望まれる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

従来の触媒では高い反応性の得られない単純オレフィンや芳香属系化合物を効率的に不斉還元する新しい原理の開拓が望まれる。

試験用の基質だけでなく、有用物質合成ルートに用いることのできる汎用性、効率、立体選択性、再現性を示す触媒系を確立する。

キーワード

不斉還元、オレフィン、光学活性錯体触媒、不斉水素化、エナンチオ選択性

(執筆者：北大院工 大熊 毅)