

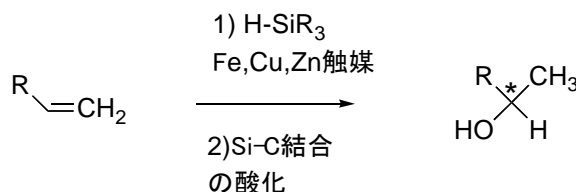
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	7. 不斉合成
中項目	7-1. 不斉酸化・還元
小項目	7-1-5. 不斉ヒドロシリル化

概要（200字以内）	
<p>ヒドロシランを用いる触媒的還元反応は、水素ガスを用いる方法の代替のみならず、連続的酸化反応や炭素結合生成が可能である。現状ではロジウム、パラジウム、ルテニウム、銅触媒が効率的であるが、将来は鉄触媒の開発が望ましい。基質としてケトンやイミン、オレフィンなどが対象となり高いエナンチオ選択性が達成されているが、共役還元系にも通用する触媒が、複数不斉点を一挙に構築できる方法として発展が期待される。</p>	$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} X = O, N-R \\ R^1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R^2 \end{array} & \begin{array}{l} 1) H-SiR_3 \\ \text{金属触媒} \\ \hline 2) \text{加水分解} \end{array} & \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C^* \\ \diagup \\ R^2 \end{array} \\ & \text{ケトン、イミン} & \\ \\ \begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_2 \end{array} & \begin{array}{l} 1) H-SiR_3 \\ \text{金属触媒} \\ \hline 2) Si-C結合 \\ \text{の酸化} \end{array} & \begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C^* \\ \diagup \\ HO \end{array} \\ & \text{オレフィン} & \end{array}$
現状と最前線	
<p>1. ケトン、イミンの不斉ヒドロシリル化</p> <p>1980年代、90年代と新規な配位子設計に基づく新規金属触媒の開発とともに進歩してきた反応であり、ケトンの不斉ヒドロシリル化と連続的な加水分解では光学活性二級アルコールやアミンの合成が可能である。水素ガスを用いる不斉還元や、不斉ホウ素反応剤等と競合するため小規模な合成反応には有用であるが、ヒドロシランを用いる点は工業的生産には向いていない面がある。しかし、水素ガスに比べて安全性も高く、高度なエナンチオ選択性を提供できる反応系の開発によっては利用価値が高まる可能性がある。現在使われる触媒は、主にロジウムであり高価である。したがって、安価な金属への転換が望まれる。また、ヒドロシランも高価であるため、安価で活性の高いヒドロシラン類を使用できる系が望まれる。イミンの不斉還元については、99%エナンチオ選択性を与える系がないので、開発が望まれる。</p>	
$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R^2 \end{array} & \begin{array}{l} 1) H-SiR_3 \\ \text{Fe触媒} \\ \hline 2) \text{加水分解} \end{array} & \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C^* \\ \diagup \\ R^2 \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R^2 \end{array} & \begin{array}{l} 1) H-SiR_3 \\ \text{触媒} \\ \hline 2) \text{加水分解} \end{array} & \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C^* \\ \diagup \\ R^2 \end{array} \end{array} \quad >99\% \text{ ee}$	

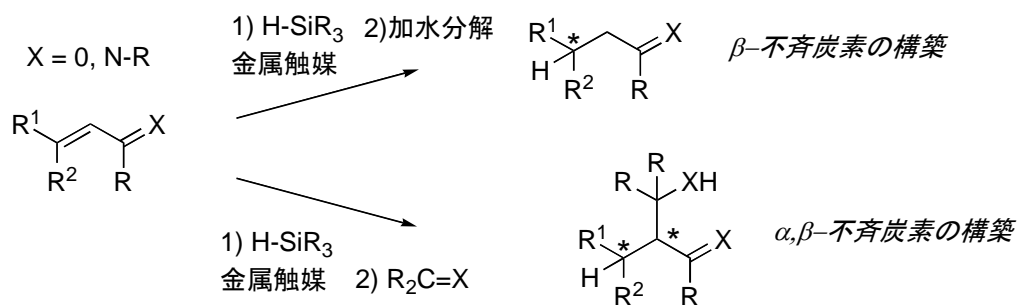
## 2. オレフィンの不斉ヒドロシリル化

オレフィンの不斉ヒドロシリル化は、反応後に酸化反応を組み合わせることにより光学活性二級アルコールを得ることができる点に特徴がある。現状では、パラジウムと不斉配位子を用いる触媒が効率的である。小規模の合成にも耐えうる触媒系が確立され、応用例もある。現状では、トリクロロシランが必要となるため、これを中和するための塩基が多量必要となっている。これを、安価なアルコキシシラン系へ転換し、さらに鉄、銅、亜鉛などの金属へ転換できることが望ましい。



## 3. 共役還元系への展開

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物のヒドロシリル化と連続反応で、不斉点を構築できる。現在、ロジウム、コバルト、銅を主に触媒開発が進んでおり、エナンチオ選択性も99%に達している。基質の適用範囲の拡大が望まれる。



## 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
  - ・ 脱ハロゲン化；溶媒ならびに反応剤
  - ・ 金属ならびに配位子の完全回収と再利用技術の開発
  - ・ シリル化後の連続的転換反応の適応拡大
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 鉄、亜鉛などの金属触媒への転換

## キーワード

ヒドロシラン、光学活性アルコール、光学活性アミン、共役還元、触媒

(執筆者： 西山 久雄 )