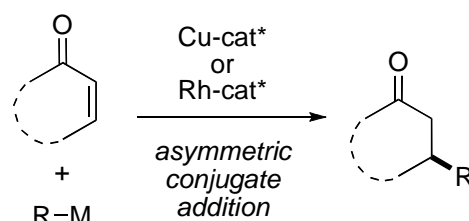


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	7. 不斉合成
中項目	7-2. 不斉 C-C 結合生成
小項目	7-2-7. 不斉共役付加反応

概要（200字以内）

有機金属試薬の電子不足アルケンへの共役付加反応は、炭素-炭素結合を生成する有力な手法であり、これをエナンチオ選択的に行う反応は光学活性化合物を得る上できわめて有用である。なかでも、遷移金属錯体を用いた触媒的不斉共役付加反応は、その効率の高さや温和な反応条件のため、非常に魅力的であり、銅触媒およびロジウム触媒を用いた反応の研究・開発が、さかんに行われている。

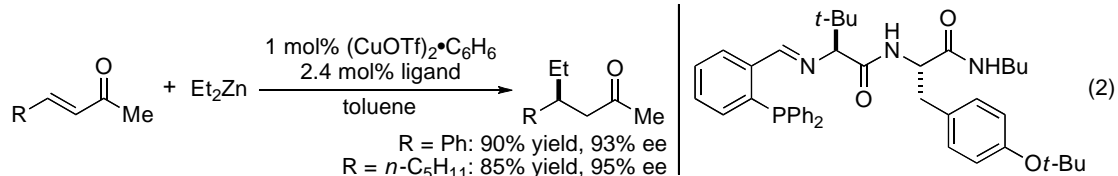
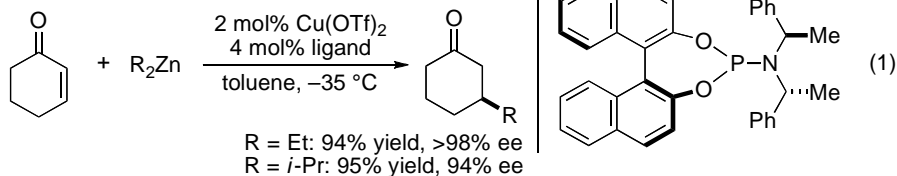


現状と最前線

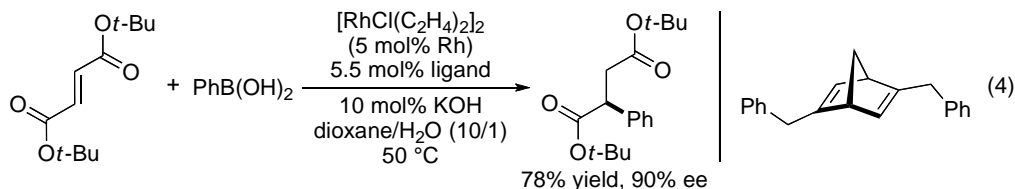
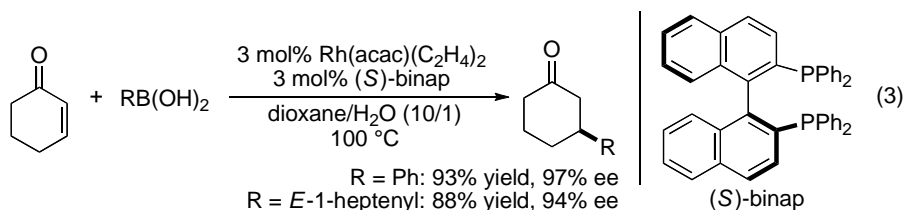
不斉共役付加反応を実現するにあたり、求核剤となる有機金属試薬または基質となる電子不足アルケン類に予め不斉点を導入した光学活性な化合物を用いることにより、反応をジアステレオ選択的に行うという手法は古くから広く研究されてきたが、光学活性な化合物を触媒として少量用い、立体情報をもたない基質と試薬の組み合わせで立体選択的に反応を進行させる研究がさかんに行われ、その完成度が高まってきたのは近年における成果である。

なかでも、銅触媒を用いたアルキル金属試薬（特に亜鉛試薬）の不斉共役付加反応およびロジウム触媒を用いたアリールまたはアルケニル金属試薬（特にホウ素試薬）の不斉共役付加反応が最も良く研究されており、いずれの場合もそれぞれの遷移金属に用いる光学活性配位子の最適化等によって、さまざまな求核剤と基質の組み合わせにおいて、非常に高い立体選択性の獲得が実現している。

特筆すべき最近の成果として、銅触媒においては、配位子としてホスホロアミダイトまたはジペプチド骨格を有するホスフィンを用いることにより、高立体選択的に進行する反応例が格段に増加したことが挙げられる（例：式1および2）。



また、ロジウムを触媒とする場合、最も一般的に用いられている配位子は軸不斉ビスホスフィン化合物の binap であり、これを用いることによりさまざまな電子不足アルケンに対して、高い立体選択性の発現が可能となっている (例: 式3)。ただ、この binap を配位子に用いても触媒活性または立体選択性が十分でない場合もあり、ごく最近になって開発された不斉ジエン配位子を利用することにより、高い活性および立体選択性を獲得することに成功している例もある (例: 式4)。



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

ごく近い将来の課題としては、実用化に向け、用いる遷移金属触媒量および求核剤となる有機金属試薬の当量の低減。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

単純な骨格から成る基質や求核剤のみならず、天然物や医薬品合成にも応用可能となる、複雑に官能基化された化合物にも適応可能な反応系の構築。

キーワード

銅触媒・ロジウム触媒・光学活性配位子・触媒的不斉合成