

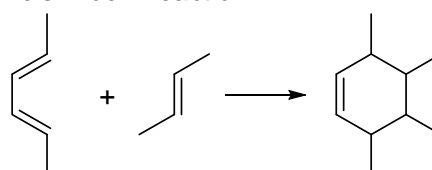
| | |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 6 |
| ディビジョン名 | 有機化学 |

| | |
|-----|-----------------------------------|
| 大項目 | 7. 不斉合成 |
| 中項目 | 7-2. 不斉 C-C 結合生成 |
| 小項目 | 7-2-10. 不斉 D-A 反応、不斉環状付加反応、不斉転位反応 |

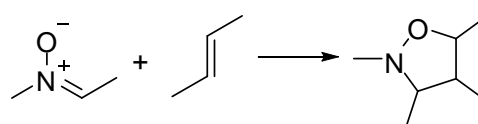
概要（200字以内）

不斉 Diels-Alder 反応に代表される各種不斉環状付加反応は、一挙に多数の不斉炭素中心を立体および位置選択的に構成する手段として知られている。これら反応は比較的構造の簡単な化合物を出発原料とし単段階で非常に複雑な骨格を持つ化合物を与えることができることから、現代有機化学の重要課題である原子効率の改善および合成経路の短工程化を達成する上で極めて有効な解決法を提示するものである。

Diels-Alder Reaction

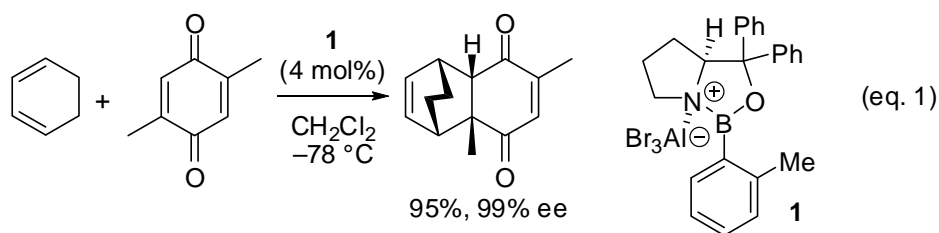


1,3-Dipolar Cycloaddition



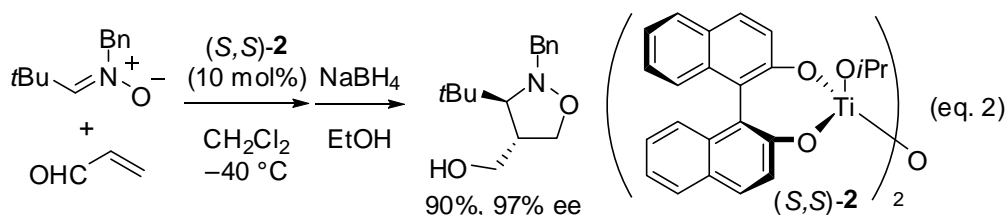
現状と最前線

不斉環状付加反応は、一般的に光学活性ルイス酸触媒を利用した電子不足二重結合の活性化を経て促進される。中でも同方法による不斉 Diels-Alder 反応はおよそ 30 年に渡り研究がなされている分野であり、最近では非常に高いルイス酸性を有する光学活性ホウ素ルイス酸 **1** が極めて広範な基質一般性を示し、環化付加体を高収率および高立体選択的に与えることが報告されている (eq. 1)。

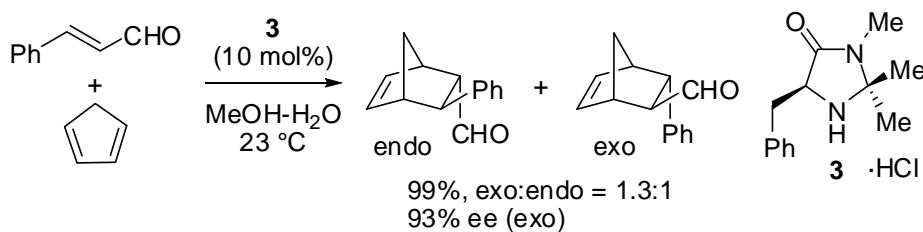


一方ヘテロ官能基を有する環化付加生成物を与える不斉 1,3-双極子付加環化反応に関しては、1,3-双極子が反応阻害剤として働くことから、Diels-Alder 反応と比較し実現が困難とされている。近年、中心金属としてチタン、亜鉛、コバルトなどを持つ光学活性ルイス酸が、原子効率に優れた α, β -不飽和アルデヒドを求双極子剤として利用した不斉 1,3-双極子付加環化反応において高活性を示すことが明らかになってきている。中でもニトロンと α, β -不飽和アルデヒド

ドを用いた反応は、β-アミノ酸誘導体の合成等に応用できる実用的方法として、現在盛んに研究が行われている (eq. 2)。



これら不斉環化付加反応を触媒する異なる方法論として、光学活性2級アミンを有機触媒として利用する例が近年報告されている。上述の反応が α , β -不飽和カルボニル化合物のカルボニル酸素へとルイス酸が配位することにより反応活性化がなされるのに対し、本反応系では2級アミンと α , β -不飽和カルボニル化合物とのイミニウム塩形成を鍵としている。そのため水や空気存在下でも反応が問題なく進行する利点が挙げられる。



転位反応自体は古くから数多く知られており、重要な炭素-炭素結合生成法として広汎に利用されている。しかしながらその不斉反応への展開に関しては、その多くが等量の不斉補助基または反応剤を利用した方法に依存しているのが実情である。

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

D・A反応および1,3-双極子付加環化反応における触媒回転率の改善・より高立体選択的、基質一般的な新規有機触媒の開発・触媒的不斉転位反応を可能とする反応系の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

工業的使用に耐えうる触媒系の開発・カルボニル部位の存在に依存しない二重結合の活性化法の開発

キーワード

不斉 Diels-Alder 反応・不斉環状付加反応・不斉転位反応・光学活性ルイス酸・有機触媒