

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 4 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04145

研究課題名(和文) ケイ素不斉新規 共役化合物の不斉合成と機能開拓

研究課題名(英文) Asymmetric Synthesis and Function Development of Silicon-Stereogenic Novel pi-Conjugated Compounds

研究代表者

新谷 亮 (SHINTANI, Ryo)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：50372561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：光学活性化合物は医薬・農薬や有機材料など幅広い分野において利用されているが、ケイ素上に不斉中心を持つ有機ケイ素化合物の不斉合成には大きな制限があった。本研究では、キラルな光学特性の発現などを念頭に、不斉ケイ素中心を持つケイ素架橋 共役化合物の触媒的不斉合成法の開発とその物性評価を中心に取り組んだ。その結果、ジベンゾシリロール類縁体をはじめとしたこれまでに合成が困難であった様々なケイ素架橋 共役化合物の合成に成功し、高いエナンチオ選択性の獲得においても一定の成果を挙げることができた。また、反応機構解析や得られた化合物の光学特性の発現においても重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまであまり研究がなされてこなかった不斉ケイ素中心を持つ化合物の不斉合成のなかでも、分子の機能開拓を念頭に置いてケイ素架橋 共役化合物を主なターゲットとした反応開発および物性評価に関するものであり、学術的新規性は非常に高いと考えられる。研究の性質上、その成果がすぐさま社会に還元されるわけではないが、本研究によって、新たな分子変換反応の開発を通じて様々な不斉ケイ素中心を持つ新しい有機ケイ素化合物の不斉合成が可能になるとともに、得られた化合物の物性評価においても一定の成果を挙げることができ、有機合成化学ばかりでなく、有機金属化学や材料化学など関連諸分野への貢献は大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：Optically active compounds are widely used in various fields including medicines, pesticides, and organic materials, but asymmetric synthesis of silicon-stereogenic organosilanes had not been well investigated. In this research, we focused on the development of catalytic asymmetric synthesis of silicon-stereogenic silicon-bridged pi-conjugated compounds and examination of the properties of resulting compounds in the hope of expression of chiroptical properties. As a result, we could achieve the synthesis of various silicon-bridged pi-conjugated compounds such as dibenzosilirrole derivatives that were difficult to synthesize using existing methods. We could also succeed in obtaining those compounds with high enantioselectivity in many cases. In addition, we could acquire important information on the mechanisms of the reactions we developed as well as optical properties of the compounds we synthesized.

研究分野：有機合成化学

キーワード：不斉ケイ素中心 共役化合物 触媒的不斉合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機化合物は医薬・農薬や有機材料など幅広い分野において利用されており、有機合成化学のさらなる進歩が多く関連分野の発展に欠かせない。有機化合物の中でもとくに光学活性化合物の役割は非常に大きく、様々な光学活性有機化合物を高効率で合成し供給する方法の開発はますます重要となっている。数ある光学活性体供給法の中で、ごく少量の不斉触媒から原理的に無限の光学活性体を与えられる触媒的不斉合成は、ラセミ体混合物の光学分割などの旧来法に比べて効率性に優れており、資源・エネルギーの有効利用という点において望ましいものである。これまでも触媒的不斉合成の研究は活発に行われてきたが、そのほとんどが不斉炭素中心を持つ既存の骨格から成る有機化合物の合成に関するものであった。

一方、炭素と同族のケイ素を含む有機化合物は、有機合成における有用なビルディングブロックとなるばかりでなく、ケイ素架橋型 π 共役化合物などに見られるように有機材料としての利用も期待されており、現代の有機化学関連諸分野において必要不可欠な化合物群を成している。しかしながら、光学活性な有機ケイ素化合物、とくにケイ素上が不斉中心あるいは不斉軸となる化合物の効率的な不斉合成法の開発や、その機能発現に関する研究は非常に少なく、未開拓の領域であった。

2. 研究の目的

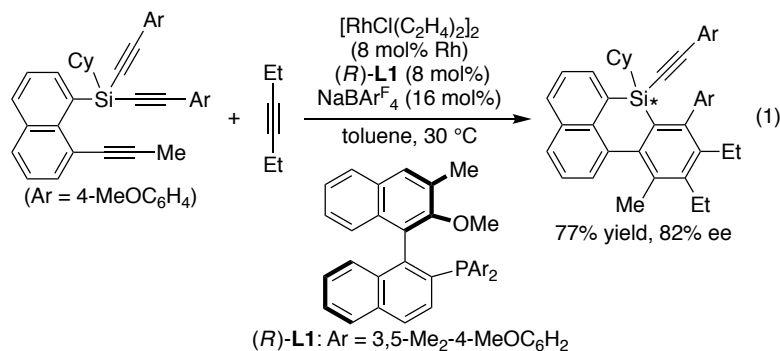
上記のような背景のもと、有機合成化学の研究分野の中で非常に立ち遅れているケイ素不斉を持つ光学活性化合物の効率的な不斉合成法の開発とその機能開拓を主眼として、本研究では、非対称化の手法を用いて架橋ケイ素上が不斉中心あるいは不斉軸となる様々な新しいケイ素架橋型 π 共役化合物の触媒的不斉合成法の開発を行うとともに、合成した光学活性化合物の光機能などの物性について評価する。具体例としては、ジベンゾシロールやヘテロ元素を含むその類縁体、さらにはスピロ型の骨格を持つ化合物など多岐にわたる新規光学活性化合物を創製し、円偏光発光活性をはじめとした光学活性体に特有の物性発現を目指す。これにより、ケイ素不斉を持つ化合物の「合成の難しさ」と「利用法の未確立」という二つの互いに関連した問題に対する解決策を一挙に提示することが可能となり、合成と機能の両面において本研究分野の革新的な進歩が期待できる。

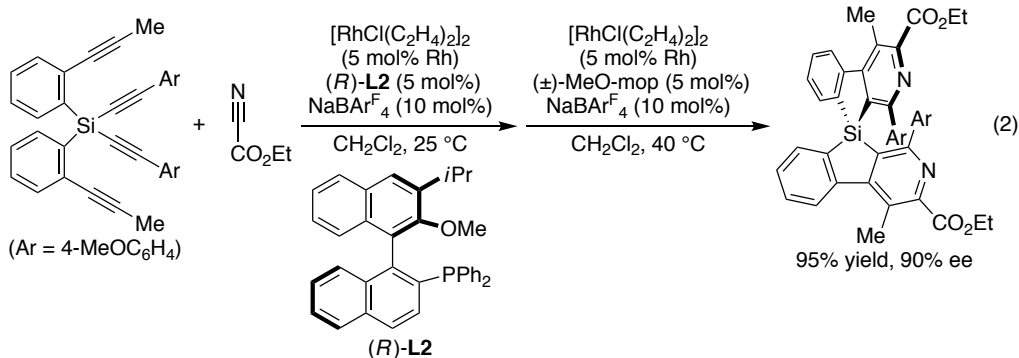
3. 研究の方法

本研究の方法としてはまず、新たな π 共役有機ケイ素化合物の骨格デザインとその効率的な合成法を開発する。また、この知見をもとに触媒的不斉合成法の開発へと進み、高選択的にケイ素不斉の立体を制御する。さらに不斉合成した化合物について、立体構造や安定性、光学特性などの物性を測定・評価し、新規 π 共役化合物の有用性を明らかにする。また、物性に関する知見に基づいて、分子設計を改良し、その合成法の確立および不斉合成への展開へとフィードバックする。これらを通じて本研究の目的を達成する。

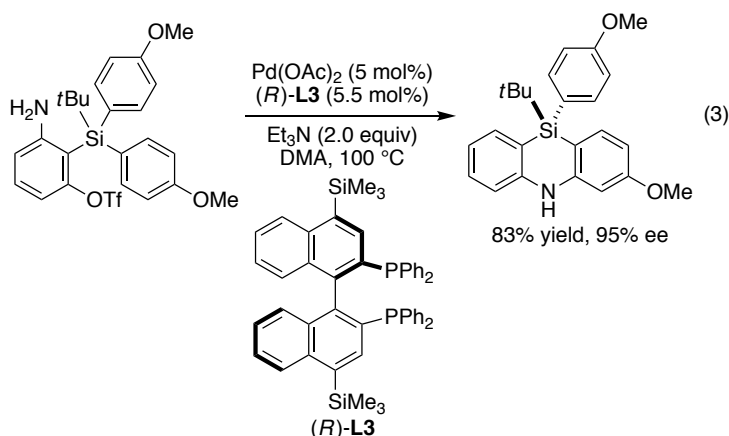
4. 研究成果

まず始めに、本研究以前に我々が取り組んでいたロジウム触媒を用いた[2 + 2]付加環化反応による不斉ケイ素中心を持つジベンゾシロール類のエナンチオ選択的な合成における知見をもとに、キラルな発光特性の発現を念頭に、新たな骨格構築反応の開発およびその不斉化に取り組んだ。その結果、これまでに合成例が非常に少ない類縁体として、ベンゾナフトシリンおよびベンゾシロロピリジンの効率的な合成法を見いだすことができた。ベンゾナフトシリンについては、優れた光学特性の発現には至っていないものの、比較的高いエナンチオ選択性で不斉ケイ素中心の構築に成功している(式1)。一方、ベンゾシロロピリジンについては、興味深い発光特性が見られるとともに、ケイ素を不斉軸の中心とするスピロ型類縁体の光学活性化合物を高立体選択的に得ることに成功し、円偏光発光活性を有することを見出した(式2)。

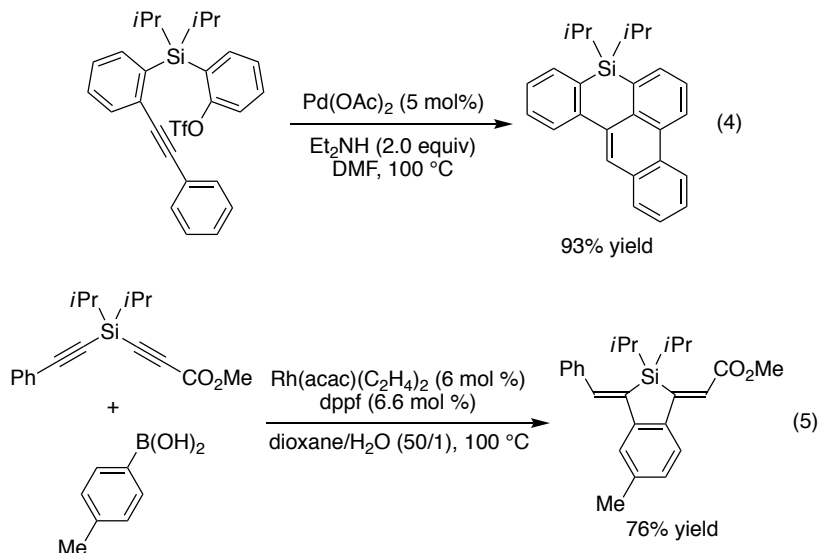




また、他の合成アプローチとして、我々は以前、パラジウム触媒を用いた触媒的不斉合成による不斉ケイ素中心を持つジベンゾシロールのエナンチオ選択的な合成法も報告しており、これを足がかりとして今回、合成例が限られていたケイ素と窒素を環内に持つ5,10-ジヒドロフェナザシリンの新規合成法の開発に成功し、その不斉化による不斉ケイ素中心の構築においても成果を挙げることができた(式3)。本反応は、あまり例のないパラジウムの1,5-転位を経由しており、その詳細な反応機構解析を通じて、この転位過程が立体選択性を決定する段階であることも明らかにしている。得られた化合物はその後の変換反応により有用な分子群へと誘導化することも可能である。



このような金属の転位反応を経由する新規分子変換反応の開発を通じて、新たなケイ素架橋π共役化合物の骨格構築法を見出すことにも成功しており、現時点では不斉合成への展開までは行えていないが、発光性を有するベンゾフェナントロシリンやジアルキリデンジヒドロベンゾシロールなどの触媒的合成において成果を挙げている(式4, 5)。また、これらの反応の機構に関する詳細な知見も得ており、今後の反応開発や不斉化に役立つものと期待される。



以上のように本研究では、遷移金属触媒を用いた新しい分子変換反応の開発とその不斉化を通じて、従来法では合成が困難であった不斉ケイ素中心を持つ様々なケイ素架橋 π 共役化合物および関連化合物の効率的合成を達成した。また、得られた化合物の物性評価やさらなる誘導化を通じて、その有用性の一端を明らかにすることができた。今後のさらなる研究によって、より広範な光学活性有機ケイ素化合物へのアクセスが可能となる合成法の開発が期待され、新たな機能性分子創製への展開が促進されるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Sato Yosuke, Takagi Chihiro, Shintani Ryo, Nozaki Kyoko | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic 5,10-Dihydrophenazasilines via Enantioselective 1,5-Palladium Migration | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 9211 ~ 9216 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.201705500 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shintani Ryo | 4. 巻 29 |
| 2. 論文標題 Recent Progress in Catalytic Enantioselective Desymmetrization of Prochiral Organosilanes for the Synthesis of Silicon-Stereogenic Compounds | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Synlett | 6. 最初と最後の頁 388 ~ 396 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1055/s-0036-1591839 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shintani Ryo, Misawa Nana, Takano Ryo, Nozaki Kyoko | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Synthesis and Optical Properties of Silicon-Bridged Arylpyridines | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Eur. J. | 6. 最初と最後の頁 2660 ~ 2665 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/chem.201605000 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shintani, R. | 4. 巻 76 |
| 2. 論文標題 Catalytic Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Compounds by Enantioselective Desymmetrization of Prochiral Tetraorganosilanes | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan | 6. 最初と最後の頁 1163-1169 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.5059/yukigoseikyokaisi.76.1163 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Misawa, N.; Tsuda, T.; Shintani, R.; Yamashita, K.; Nozaki, K. | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Intramolecular C-H Arylation vs. 1,5-Palladium Migration: Theoretical Investigation | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Asian J. | 6. 最初と最後の頁 2566-2572 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/asia.201800603 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Miwa, T.; Shintani, R. | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Synthesis of Silicon-Bridged 1,2-Dialkenylbenzenes via 1,4-Rhodium Migration | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Org. Lett. | 6. 最初と最後の頁 1627-1631 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00167 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Maesato, T.; Shintani, R. | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Synthesis of 7H-Benzo[e]naphtho[1,8-bc]silines by Rhodium-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Lett. | 6. 最初と最後の頁 344-346 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1246/cl.200025 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|------------------------|
| 1. 著者名 Tsuda, T.; Kawakami, Y.; Choi, S.-M.; Shintani, R. | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Synthesis of Benzophenanthrosilines by C-H/C-H Coupling through 1,4-Palladium Migration/Alkene Stereoisomerization | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 in press |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.202000217 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Sato Yosuke, Takagi Chihiro, Shintani Ryo, Nozaki Kyoko |
| 2. 発表標題 Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic 5,10-Dihydrophenazasilines via Enantioselective 1,5-Palladium Migration |
| 3. 学会等名 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shintani Ryo, Sato Yosuke, Takagi Chihiro, Nozaki Kyoko |
| 2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic 5,10-Dihydrophenazasilines via Enantioselective 1,5-Palladium Migration |
| 3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 三輪 琢哉、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 ロジウムを用いた1,4-転位を利用した新規ケイ素架橋 共役化合物の触媒的合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takano Ryo, Shintani Ryo, Nozaki Kyoko |
| 2. 発表標題 Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Silicon-Bridged Arylpyridinones |
| 3. 学会等名 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 三澤 奈々、高野 遼、新谷 亮、野崎 京子 |
| 2. 発表標題 新規ケイ素架橋アリールピリジンのロジウム触媒による選択的合成と光学特性 |
| 3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高野 遼、新谷 亮、野崎 京子 |
| 2. 発表標題 ロジウム触媒によるケイ素不斉中心を持つケイ素架橋アリールピリジノンの不斉合成 |
| 3. 学会等名 第6回CSJ化学フェスタ2016 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 佐藤 陽介、高木 智博、新谷 亮、野崎 京子 |
| 2. 発表標題 Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic 5,10-Dihydrophenazasilines via Enantioselective 1,5-Palladium Migration |
| 3. 学会等名 日本化学会第97春季年会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Shintani |
| 2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic N-Heterocycles via Enantioselective 1,5-Palladium Migration |
| 3. 学会等名 4th International Conference on Organometallic and Catalysis 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 三輪琢哉、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 ロジウムの1,4-転位を利用した新規ケイ素架橋 共役化合物の触媒的合成 |
| 3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryo Shintani |
| 2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Dibenzosiloles and Related Compounds |
| 3. 学会等名 6th Japan-UK Symposium on Asymmetric Catalysis (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 津田知拓、川上由夏、崔 承旻、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 C-H/C-Hカップリングを経由するパラジウム触媒を用いたベンゾフェナントロシリンの合成 |
| 3. 学会等名 第52回有機金属若手の会夏の学校 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 新谷 亮 |
| 2. 発表標題 新しい合成アプローチによる機能性 共役化合物の創出 |
| 3. 学会等名 日本化学会生産技術・製品開発ディビジョン&京都大学化学研究所共催若手講演会2019 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takumi Maesato, Ryo Shintani |
| 2. 発表標題 Selective Synthesis of Benzonaphthosilines by Rhodium-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition |
| 3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomohiro Tsuda, Yuka Kawakami, Seung-Min Choi, Ryo Shintani |
| 2. 発表標題 Selective Synthesis of 8H-Benzo[e]phenanthro[1,10-bc]silines under Palladium Catalysis |
| 3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 津田知拓、川上由夏、チェスンミン、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 C-H/C-Hカップリングを経由するパラジウム触媒を用いたベンゾフェナントロシリンの合成 |
| 3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 前里拓実、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるベンゾナフトシリンの選択的合成 |
| 3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 新谷 亮 |
| 2. 発表標題 パラジウム触媒を用いたケイ素架橋 共役化合物の合成 |
| 3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 新谷 亮 |
| 2. 発表標題 拡張 共役化合物合成のための反応開発 |
| 3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会2019年度第4回例会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 前里拓実、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 [2+2+2]付加環化反応によるベンゾナフトシリンの触媒的合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 津田知拓、川上由夏、チェスンミン、新谷 亮 |
| 2. 発表標題 Selective Synthesis of Benzophenanthrosilines through a New 1,4-Palladium Migration |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|