

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750089

研究課題名(和文) 不斉ケイ素中心を持つ有機ケイ素化合物の触媒的不斉合成

研究課題名(英文) Catalytic Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Organosilanes

研究代表者

新谷 亮 (SHINTANI, RYO)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50372561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：光学活性化合物は様々な分野で重要な位置を占めており、光学活性化合物の効率的合成法の開発に関する研究はこれまでも盛んに成されている。しかし、その大半が不斉炭素中心を持つ有機化合物の合成についてであり、ケイ素上に不斉中心を持つ有機ケイ素化合物の触媒的不斉合成に関する研究は非常に立ち遅れている。このような背景のもと、本研究においては有機ケイ素化合物の非対称化を鍵とした新たな触媒的不斉反応の開発に取り組んだ。その結果、ジベンゾシロールやジベンゾオキサリリンなど従来法では合成困難な光学活性有機ケイ素化合物へのアクセスが可能となり、今後のこの分野の発展も含めて非常に意義深い成果を挙げる事ができた。

研究成果の概要(英文)：Optically active compounds constitute an important class in various field of research, and the development of efficient synthetic methods for optically active compounds has been extensively investigated to date. But most of them are directed toward the synthesis of organic compounds possessing carbon stereocenters. In contrast, catalytic asymmetric synthesis of silicon-stereogenic organosilanes has been much less explored. In this context, I worked on the development of new asymmetric catalyses involving desymmetrization of organosilicon compounds. As a result, optically active organosilanes such as dibenzosiloles and dibenzooxasilines became easily accessible.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：不斉ケイ素中心 不斉ゲルマニウム中心 触媒的不斉合成 非対称化反応 ロジウム パラジウム

1. 研究開始当初の背景

有機化合物は医薬・農薬から近年注目されている有機材料に至るまで幅広い分野において利用されており、中でも光学活性化合物の役割は非常に大きい。したがって、様々な目的に応じた光学活性有機化合物を精密にかつ効率的に合成する手法の開発は、ますます重要度を増している。このようなニーズに応える上で、ごく少量の光学活性な遷移金属錯体等を用いた触媒的不斉合成反応は、資源・エネルギーの効率的利用という点において非常に魅力的である。実際これまでも、数多くの研究者によって触媒的不斉合成の研究が盛んに行われてきたが、そのほとんどが不斉炭素中心を持つ有機化合物の合成に関するものである。

一方、含ケイ素有機化合物は炭化水素から成る有機化合物とは異なる特性を持つことからその有用性が高く、新たな機能性有機化合物の開発を指向する上で、様々な光学活性有機ケイ素化合物を自在にかつ効率よく提供する方法の開発が求められている。触媒的不斉反応による光学活性有機ケイ素化合物の立体選択的な合成は行われてきているものの、その多くがやはり炭素上に不斉中心を持つものである。しかしながら、不斉ケイ素中心を持つ有機ケイ素化合物の触媒的不斉合成法に関する研究は非常に立ち遅れており、ほぼ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、今回の研究では、不斉ケイ素中心を持つ様々な光学活性有機ケイ素化合物の新たな効率的供給方法の確立を目的として、パラジウムなどの遷移金属錯体を触媒に用いた新規不斉合成反応の開発に関する研究を行う。本研究により、これまではアクセスできなかった光学活性な有機ケイ素化合物群の効率的な合成が可能になり、有機化学およびその周辺分野への貢献は非常に大きいものとなると考えられる。

また、今回おこなう研究で合成される様々な光学活性新規有機ケイ素化合物については、その分光学的性質や物性の解明も重要な研究テーマとなる。このような物性評価を行うことにより、合成した化合物の適切な利用法に対する知見が得られるばかりでなく、今後合成すべき光学活性有機ケイ素化合物の分子設計をする際のヒントにもなると期待される。

さらに、得られた一連の有機ケイ素化合物を基質とした新たな有機変換反応の開発も本研究の目標の一つであり、とくに構築した不斉ケイ素中心の立体情報を利用した高選択的な変換反応を開発することにより、今回申請の研究が有機合成化学において、

より一層有用性の高いものとなると考えられる。

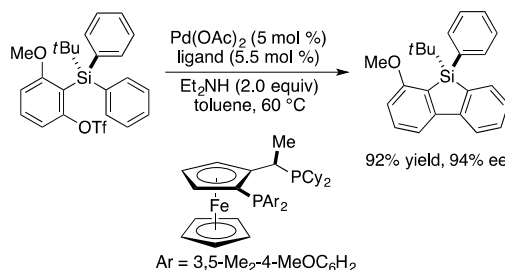
3. 研究の方法

通常有機化合物と有機ケイ素化合物には以下のような性質の違いがあると考えられる。すなわち、一般の不斉炭素中心の構築には、炭素-炭素または炭素-ヘテロ元素二重結合への面選択的な付加反応が広く利用されており、実用レベルに達する反応もいくつか開発されている。これに対して、多重結合を安定にとりにくいケイ素原子においては炭素の場合と同様の手法による不斉中心の構築は期待できない。したがって、不斉ケイ素中心を持つ有機ケイ素化合物の効率的な合成を行うには、ケイ素-炭素、ケイ素-水素、またはケイ素-ヘテロ元素単結合への置換反応をうまく利用することが鍵となると考えられる。

この有機ケイ素化合物の特性を踏まえ、ケイ素上に同じ置換基を2つ有するプロキラルな有機ケイ素化合物を出発物質とし、適切な光学活性配位子を担持した遷移金属触媒存在下、その片方の置換基のみを選択的に変換する非対称化の手法を利用した不斉ケイ素中心の構築をおこなう。この手法を既存の遷移金属触媒反応や本研究期間内に新たに開発する触媒反応にうまく取り込むことにより、本研究課題の目的を達成する。

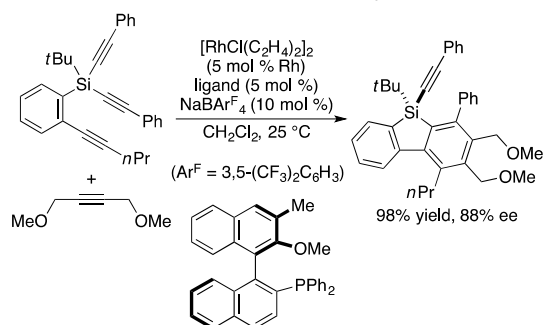
4. 研究成果

上記の研究目的を達成するために、プロキラルな有機ケイ素化合物の非対称化反応を鍵とした新たな触媒的不斉合成反応の開発に取り組んだ。その結果、以下に示すようないくつかの成果を挙げることができた。(1)パラジウム触媒を用いた分子内でのC-H結合の活性化を伴うアリール化反応による不斉ケイ素中心をもつジベンゾシロールの効率的な不斉合成に初めて成功した。また、反応機構に関する検討も行い、いくつかの知見を得ることもできた。



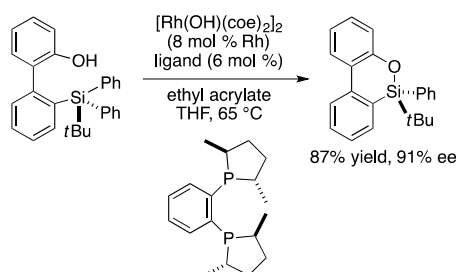
(2)不斉ケイ素中心をもつジベンゾシロールの別な合成法として、ロジウム触媒を用いたプロキラルな含ケイ素トリイン化合物と内部アルキンとの[2+2+2]付加環化反応による不斉合成も達成した。本反応で得られた化合物の光物性に関する知見も得られており、また、同様の手法による不斉ゲルマニウム中心を持つジベンゾゲルモールの

触媒的不斉合成にも適用し、遷移金属触媒による不斉ゲルマニウム中心を持つ化合物の不斉合成に初めて成功した。

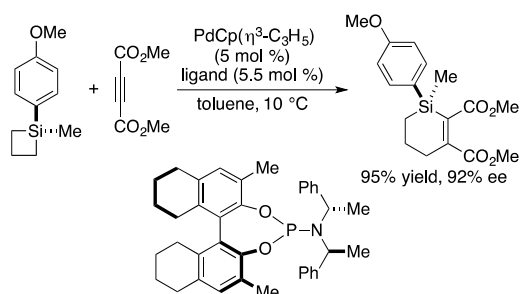


ジベンゾシロールおよびその類縁体は材料化学においてもその利用が期待されていることから、これらの(1)(2)の反応は有用性が高いと考えられる。

(3)類似のケイ素架橋ビアリール化合物であるジベンゾオキサシリンもまたこれまでに不斉合成されたことはないが、その触媒的不斉合成にも取り組み、ロジウム触媒を用いたエナンチオ選択的なトランスメタリゼーションという新しい形式の不斉反応を開発することで、これらの不斉ケイ素中心の構築に初めて成功した。得られた生成物の変換反応もおこない、環状シリルエーテルの開環が立体保持で進行し、四級不斉ケイ素中心を持つ化合物の光学活性体を得ることができた。



(4)ここまで示した架橋ビアリール骨格を持つ有機ケイ素化合物ばかりでなく、より広範囲の不斉ケイ素中心を持つ化合物へのアクセスを目指して研究をおこなった。その結果、パラジウム触媒によるシラシクロブタンの分子内および分子間での非対称化反応による不斉ケイ素中心をもつシラシクロヘキセン類の新しい触媒的不斉合成反応の開発にも成功した。本反応では新たな光学活性ホスホロアミダイト配位子を合成してパラジウム触媒前駆体と組合せて用いることにより高い選択性を獲得することが可能となった。また、この反応の機構に関する研究もおこない、本反応の触媒サイクルを提示することもできた。



以上のように、本研究において不斉ケイ素中心を持つ光学活性な有機ケイ素化合物へのアクセスがこれまでと比べて飛躍的に改善され、非対称化のアプローチの有効性が示された。今後さらなる様々な新しい反応系の開発によって、より広範な化合物群の合成法の確立が期待されるとともに、得られる光学活性有機ケイ素化合物の物性に関する研究を進めることで周辺分野への貢献も可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

新谷 亮, MACIVER, ELEANOR E., 玉國史子、林 民生、Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Dibenzooxasilines via Enantioselective Transmetalation, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、134 巻、2012、16955–16958、DOI: 10.1021/ja3076555

新谷 亮、守屋孝平、林 民生、Palladium-Catalyzed Desymmetrization of Silacyclobutanes with Alkynes: Enantioselective Synthesis of Silicon-Stereogenic

1-Sila-2-cyclohexenes and Mechanistic Considerations, *Org. Lett.*, 査読有、14 巻、2012、2902–2905、DOI: 10.1021/ol302292u

新谷 亮、大伴晴香、太田健介、林 民生、Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Dibenzosiloles via Enantioselective C–H Bond Functionalization, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、134 巻、2012、7305–7308、DOI: 10.1021/ja302278s

新谷 亮、守屋孝平、林 民生、Palladium-Catalyzed Enantioselective Desymmetrization of Silacyclobutanes: Construction of Silacycles Possessing a Tetraorganosilicon Stereocenter, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、133 巻、2011、16440–16443、DOI: 10.1021/ja208621x

[学会発表](計3件)

高木智博、ロジウム触媒による不斉ケイ素中心を持つ光学活性ジベンゾシロー

ルの合成、日本化学会第 94 春季年会、
2014 年 3 月 29 日、名古屋大学（愛知）
新谷 亮、不斉ケイ素中心を持つ架橋ビ
アリール化合物の触媒的不斉合成、日本
化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、
立命館大学（滋賀）
新谷 亮、パラジウム触媒による不斉ケ
イ素中心を持つジベンゾシロールの不
斉合成、第 59 回有機金属化学討論会、
2012 年 9 月 15 日、大阪大学（大阪）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新谷 亮（SHINTANI RYO）
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：50372561

(2) 研究分担者

（ ）

研究者番号：

(3) 連携研究者

（ ）

研究者番号：