

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810060

研究課題名(和文) 新しいキラルケイ素含有 電子系の触媒的構築と機能創成

研究課題名(英文) Asymmetric Synthesis of Novel Chiral Silicon-Containing pi-Conjugated System and Investigation of the Function

研究代表者

永縄 友規 (Yuki, Naganawa)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00613233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：炭素と同族元素であるケイ素に対するキラリティーの触媒的不斉導入はキラルケイ素の物理的・化学的性質への潜在的興味から近年注目を集めつつあるが、報告例ははまだ限られており未開拓の状況となっている。

我々はヒドロシラン類の不斉非対称化という概念に着目しこれを実現するための新しい触媒設計と並行して種々の検討を行ったところ、新規フェナントロリン配位子がロジウム触媒を用いる分子内ヒドロシリル化反応に効果的であり、キラルケイ素中心を持つ有機ケイ素化合物を高いエナンチオ選択性で与えることを見出した。またイリジウム触媒による直接的C-Hシリル化にも中程度の選択性ながら本配位子が同様に有効であることを明らかとした。

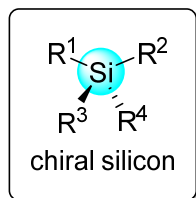
研究成果の概要(英文)：Recently, catalytic asymmetric constructions of chiral silicon centers have been of great interest considering their unique chemical and physical properties. In this context, we demonstrated Rh-catalyzed enantioselective desymmetrizing intramolecular hydrosilylation of symmetrically disubstituted hydrosilanes. The original axially chiral phenanthroline ligand was found to work as an effective chiral catalyst for this transformation. A chiral silicon-stereogenic center is one of the chiral motifs gaining much attention in asymmetric syntheses and the present protocol provides cyclic five-membered organosilanes with a chiral silicon center with high enantioselectivity. Next, we are interested in application of Ir-catalyzed direct C-H silylation to the construction of chiral silicon center. Also for this transformation, the chiral phenanthrolines worked as effective ligands to give the desired products with moderate enantioselectivity.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成 不斉反応 遷移金属 ロジウム イリジウム ケイ素 触媒

1. 研究開始当初の背景

各種天然物や医薬品に代表されるように、キラル炭素を含む有機化合物は我々の身の回りに遍在している。このようなキラル炭素中心を有機合成化学的手段で構築すべく、新しい不斉触媒や方法論の開発が精力的に展開され、その結果今日極めて多彩なキラル有機化合物が手に届くものとなってきた。その反面、キラルケイ素中心の触媒的不斉合成については同族元素である炭素とは大きく異なり、いまだ成功例に乏しい。この理由として(1)ケイ素-炭素二重結合やケイ素-ヘテロ原子二重結合が不安定であり、 sp^2 ケイ素のプロキラル面に対する求核付加の手法を取ることが難しいことや、(2)ケイ素が炭素と比較し電子的に陽性であり、シリルアニオン求核種のエナンチオトピックな求核付加が困難であることなどが挙げられ、そのためキラルケイ素中心の合成戦略は必然的に限られている状況下にある。



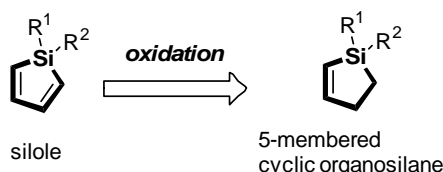
2. 研究の目的

研究代表者の所属する研究グループではキラルロジウム触媒およびヒドロシラン類を用いる不斉反応開発をこれまでに種々達成しており、その発展としてヒドロシランのロジウムへの酸化的付加を駆動力とするキラルケイ素中心構築を着想するに至った。これまでに報告されているキラルケイ素中心の典型的な合成法は等量以上のキラル試薬の使用を必要とするものであり、キラル触媒による原子効率の高い新しい不斉合成法の開発が強く望まれている。ケイ素中心の不斉合成の持つ重要な意義のひとつはそれによって得られた新しい分子の持つ、新しい化学的あるいは物理的機能の創成によって社会的要請に応えることである。炭素と比較して電気的性質、結合距離、分極などに特異性を有する有機ケイ素化合物は、光・電子機能材料および高性能構造材料としての機能面での重要性から精力的に研究されている。しかしキラルケイ素中心を有する化合物の機能については信頼できる提供法の乏しさから依然未成熟な部分が多く、本研究課題は新材料開発のための基礎の部分に担う研究として貢献できると考える。

3. 研究の方法

遷移金属触媒と不斉配位子からなるキラル金属錯体を利用したヒドロシラン類の変換反応を中心戦略とする新規キラルケイ素構築法の開発を検討した。また、明確な機能を有する分子の創成を指向したターゲット分子の設定を行った。具体案として、種々の有機ケイ素化合物の中からシロール(シラシクロペンタジエン)構造に着目した。シロール類は * - * 共役由来する特異な光電子的

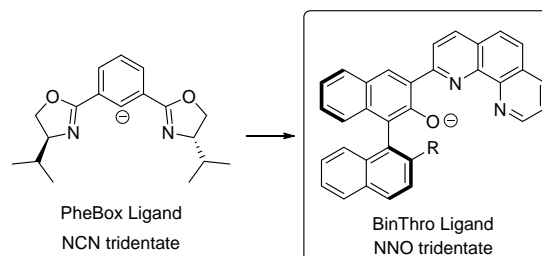
性質や高い伝導率を示し、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、あるいは太陽電池などに応用されている特徴的な電子および π -電子系として広く研究されており、そのエナンチオ選択的合成法の開発は将来的な応用の観点からも興味が持たれる。このような構造は五員環の有機ケイ素化合物を酸化することによって得られると考え、プロキラルなヒドロシラン類の分子内非対称化を利用したこのような有機ケイ素化合物の触媒的不斉合成を計画とした。



4. 研究成果

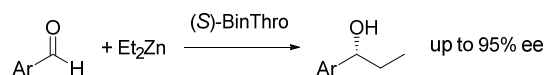
(1) 新規キラルフェナントロリン配位子の設計 (発表論文1)

研究代表者の所属する研究グループでは、これまでに独自に設計したアニオン性NCN三座ピンサー型配位子であるPheBoxの遷移金属錯体(主に9族元素)を触媒としたヒドロシラン類を利用する不斉変換反応の開発に携わってきた。



本研究計画では実際のキラルケイ素構築法の開発に先駆けて、全く新しいアニオン性三座配位子の創出を行った。母骨格として、古典的なキレート配位子である1,10-phenanthroline (phen)に着目した。Phenは強制的にシス配向した二つの窒素によるキレート配位によって、非常に幅広い金属イオンとの錯体を形成することが知られている一方で、剛直で平面性が高い構造を有しているため不斉配位子への応用は限定的である。これを踏まえて、市販の1,1'-bi-2-naphthol (Binol)由来のキラル源を同一分子内に含むアニオン性NNO三座キラルフェナントロリン配位子BinThro(上図)を設計した。Binolを用いるキラル配位子および分子触媒は精力的に報告されており、本骨格の置換基(=R)修飾方法はよく知られているため配位子構造の微調整が容易である。

なお、新規に開発したBinThroの触媒能評価を行う目的で、有機亜鉛反応剤のアルデヒドに対するエナンチオ選択的求核付加反応を実施した。

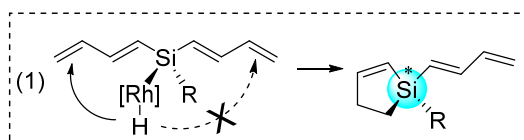


BinThro 存在下ジエチル亜鉛を用いる不斉エチル化反応が効率よく進行し、最高 95%の光学収率で光学活性な第二級アルコールを与えた。

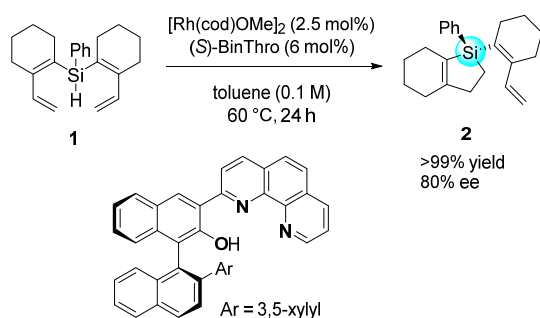
(2) ロジウム触媒による分子内不斉ヒドロシリル化を経由するキラルケイ素中心構築法の開発 (発表論文 2、学会発表 1~3、5~9)

遷移金属触媒を用いるアルケン類の不斉ヒドロシリル化反応は、炭素-ケイ素結合の形成を伴いながらキラル炭素を構築する有用な反応であり、申請者の所属する研究室で開発されたロジウム/PheBox 錯体がよい触媒になることを見出している。

研究代表者はこの比較的温和な反応条件で進行する炭素-ケイ素結合形成法を、キラルケイ素中心の構築に利用できないかと着想した。具体的には、式(1)に示すように二つの同一オレフィンを含むプロキラルなヒドロシランを設計し、エナンチオ選択的な分子内ヒドロシリル化を経由する不斉非対称化を利用したキラルケイ素中心の構築の戦略である。ここでは遷移金属のヒドリド種が生成し、キラル配位子の影響下で片方のオレフィンへと選択的に挿入する段階で不斉誘起が起こると期待できる。



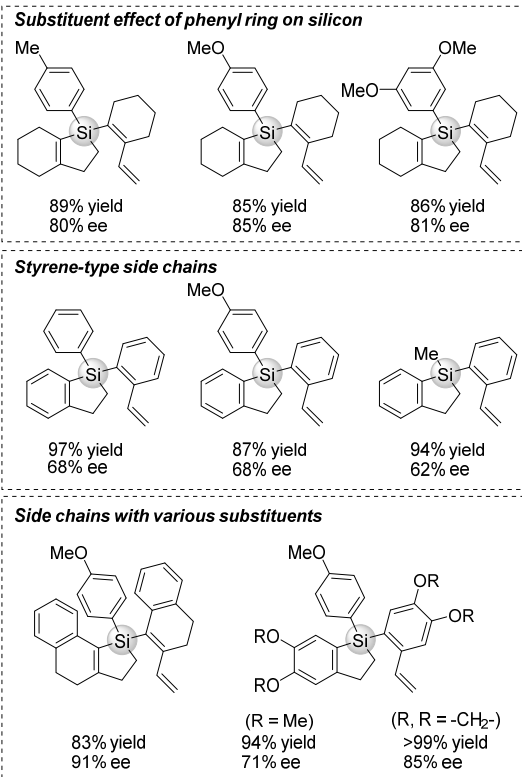
phenylbis(2-vinylcyclohexyl)silane(1)をモデル基質として取り上げ、はじめに適切な触媒系を明らかにすべく、配位子や各種遷移金属のスクリーニングを行った結果、BinThro 配位子と[Rh(cod)OMe]₂を用いた触媒系が有効であり、最高 80%の光学収率で目的とする五員環有機ケイ素化合物(2)が得られた(下図)。



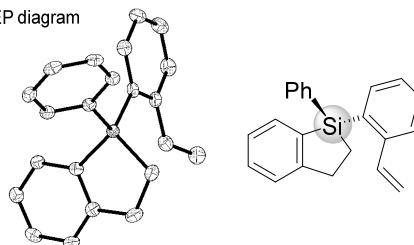
なお同反応は、前述したロジウム/PheBox 錯体や、市販されている不斉ホスフィン配位子である BINAP などでは目的物をほとんど与えなかった。

本反応の基質適用範囲を検討した結果様々なヒドロシラン類が同様の五員環生成物へと最大 91%ee のエナンチオ選択性で変換された。一部生成物については X 線結晶構造解析に成功しており絶対立体化学を明らかと

した。



ORTEP diagram



新規配位子とロジウムとの錯体の構造についてさらに詳細に調査するため BinThro 配位子の水酸基をメチル基で保護した参考配位子を用いた反応を実施したところ、反応はほとんど進行しなかったことから本配位子は NN 二座配位ではなく水酸基が配位に参与した NNO 三座配位を取っていることが示唆された。その後 NMR 及び HRMS を用いる検証実験においてこれを支持する結果を得ており、古典的な phen とは異なる NNO 三座配位を取ることが新しい触媒作用の創出へつながったことを実証した。

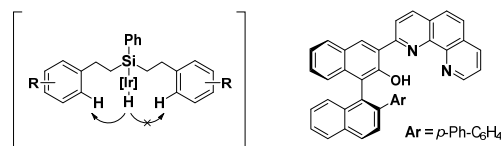
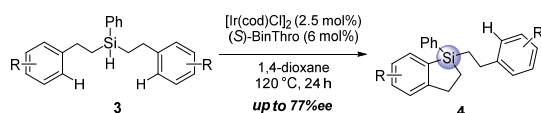
なお、光学活性な生成物のシロール類縁体への酸化反応については現在検討中である。また、本生成物は種々の変換が可能なるもうひとつのオレフィン部位を有しており、高分子合成などさらなる化学変換を施すことで有用な物質への二次変換が可能となるものと期待できる。

(3) イリジウム触媒による直接的 C-H シリル化反応を経由するキラルケイ素中心構築法の開発 (学会発表 4、6、7、9)

有機化合物の持つ化学結合の中で、一般的に不活性で安定とされる C-H 結合を直截的に

変換する手法の開発が近年盛んに行われている。2010年、Hartwigらはイリジウム触媒とヒドロシランをもちいた直截的 C-H シリル化反応を報告した(*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17092)。本報では phen が効果的なイリジウムの配位子であり、この知見を足掛かりとして、キラルなフェナントロリン配位子を適用することでより挑戦的な課題と言える不斉 C-H シリル化反応へと応用できるのではないかと考えた。

Phenylbis(arylethyl)hydrosilane (3)をモデル基質として選択し、BinThro 配位子およびイリジウム触媒を用いたエナンチオ選択的分子内 C-H シリル化を検討した。反応条件や配位子構造などの条件検討の精査を行ったところ、期待した反応が進行し現在最高 77%の光学収率で目的とする有機ケイ素化合物(4)を得ることに成功している。選択性の向上を目指してさらなる検討を行っていく予定である。



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2件)

(1) Yuki Naganawa, Tomoya Namba, Tomotaka Aoyama, Kentaro Shoji, Hisao Nishiyama “Design of novel chiral N,N,O-tridentate phenanthroline ligands and their application to enantioselective addition of organozinc reagents to aldehydes” *Chem. Commun.* **50**, 13224-13227 (2014). 査読有 (Inside Back Cover)

(2) Yuki Naganawa, Tomoya Namba, Mayu Kawagishi, Hisao Nishiyama “Construction of Chiral Silicon Center via Rh-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Hydrosilylation” *Chem. Eur. J.* in press. 査読有

〔学会発表〕(計9件)

(1) ○難波知也、近藤真美、永縄友規、西山久雄 「四置換光学活性ケイ素中心の構築を目指す脱対称ヒドロシリル化反応の開発」(ポスター); 第46回有機金属若手の会夏の学校、宮城蔵王ロイヤルホテル、2013年7月

(2)○永縄友規、難波知也、近藤真美、西山久雄 「新規キラルフェナントロリン配位子の

設計と不斉ケイ素中心構築手法への応用」(ポスター発表); 第60回有機金属化学討論会、ポスター番号 P3A-35、学習院大学、2013年9月

(3)○難波知也、近藤真美、川岸真友、永縄友規、西山久雄 「新規キラルフェナントロリン配位子の設計と不斉ケイ素中心構築手法への応用」(ポスター); 第3回CSJ化学フェスタ、ポスター番号 P2-56、タワーホール船堀、2013年10月

(4) 難波知也、永縄友規、西山久雄 「イリジウム触媒による分子内不斉直截的 C-H シリル化に基づくキラルケイ素中心構築法の開発」(口頭); 日本化学会第94春季年会、講演番号 3B4-39、名古屋大学、2014年3月

(5) 川岸真友、難波知也、永縄友規、西山久雄 「ロジウム触媒による分子内不斉ヒドロシリル化を経由するキラルケイ素中心構築法の開発」(口頭); 日本化学会第94春季年会、講演番号 3B4-40、名古屋大学、2014年3月

(6) ○Tomoya Namba, Mayu Kawagishi, Yuki Naganawa, Hisao Nishiyama “Syntheses of chiral silicon center via enantioselective desymmetrization catalyzed by Rh and Ir chiral phenanthroline catalysts” (Poster Presentation) IGER International Symposium on Chemical Science in Asia FACILITATING SINGAPORE-JAPAN SCIENTIFIC INTERCHANGE; Poster Number P7; Nagoya University, Nagoya, Japan; 2014; May

(7) ○難波知也、川岸真友、永縄友規、西山久雄 「キラルフェナントロリン配位子 BinThro を触媒に用いた非対称化によるキラルケイ素中心構築法の開発」(ポスター発表); 第61回有機金属化学討論会、ポスター番号 P2C-28、九州大学、2014年9月

(8) ○川岸真友、永縄友規、西山久雄 「ロジウム触媒による分子内不斉ヒドロシリル化を経由するキラルケイ素中心構築法の開発」(ポスター); 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、ポスター番号 2F50、中部大学、2014年10月 (ポスター賞)

(9) 難波知也、川岸真友、永縄友規、西山久雄 「ロジウムおよびイリジウム触媒を用いるヒドロシランの不斉非対称化反応の開発」(口頭); 日本化学会第95春季年会、講演番号 1E1-31、日本大学船橋キャンパス、2015年3月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-II-1/nisila>

b/

6 . 研究組織

研究代表者

永縄 友規 (NAGANAWA, Yuki)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00613233