

キララルケニルシランのエナンチオ選択的不斉合成と立体選択的変換

吉廣, 大佑

<https://hdl.handle.net/2324/1654929>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 吉廣 大佑

論文名 : キラルアルケニルシランのエナンチオ選択的不斉合成と
立体選択的変換

区 分 : 甲

論文内容の要旨

キラル化合物は医薬品や機能性材料の素子、不斉反応剤等として重要であるためにその不斉合成法の開発がこれまで膨大に行われている。しかしながら、その研究対象のほとんどは天然に豊富に存在している炭素中心性不斉を有するキラル炭素化合物であった。これに対して本研究では、ケイ素中心性不斉を有するキラルケイ素化合物に着目した。キラルケイ素化合物の研究は古くからなされているが、キラルプールとなり得る化合物が天然に存在しないこと、また、ケイ素が炭素と比べて特異な結合様式や反応性を有していることから光学活性体として入手可能な化合物はごく限られてきた。

本研究では、多様な骨格や官能基を有するキラルケイ素化合物を効率的に不斉合成する汎用的な手法の開発を目指して、ケイ素中心性不斉の立体化学制御と合成的に有用なアルケニル基の導入を一挙に行う、キラルアルケニルシランのエナンチオ選択的合成法の開発について検討した。さらに、得られたキラルアルケニルシランの立体選択的な変換反応を併せて開発することで、多様なキラルケイ素化合物の不斉合成に成功した。

「第一章 緒論」では、有機ケイ素化合物、特にアルケニルシランの特性について述べるとともに、ケイ素中心性不斉を有する光学活性キラルケイ素化合物の不斉合成に関する既往の研究を概観し、本研究の意義と目的について述べた。

「第二章 キラルアルケニルシランの不斉合成計画」では、キラルアルケニルシランの不斉合成を行うための反応系を設計し、ジヒドロシランとアルキンの不斉ヒドロシリル化反応とシラシクロペンテンオキシドの不斉 β -脱離反応の立案について述べた。

「第三章 アルケニルヒドロシランのエナンチオ選択的不斉合成とその立体選択的変換」では、キラル遷移金属触媒を用いたジヒドロシランの不斉ヒドロシリル化反応について検討した。その結果、TADDOL 由来のキラルホスホナイト配位子を有する白金触媒が本反応に有効であることを見出し、種々のキラルアルケニルヒドロシランを高いエナンチオ選択性で不斉合成することに成

功した. また, 光学活性体として得られたアルケニルヒドロシランの立体選択的変換に成功した.

「第四章 シラシクロペンテノールのエナンチオ選択的不斉合成と立体選択的変換」では, 環状のキラルアルケニルシランの斉合成法として, キラル塩基を用いたシラシクロペンテンオキシドの斉 β -脱離反応について検討した. その結果, アラニン由来のジアミンから調製したキラルリチウムアミドを用いることで, 種々のシラシクロペンテンオキシドの β -脱離反応が高エナンチオ選択的に進行することを見出し, 最高>98% ee の光学純度でシラシクロペンテノールを斉合成することに成功した. また, 用いるキラルアミンの触媒化を達成するとともに, 光学活性体として得られたシラシクロペンテノールを立体特異的に変換することで, 多官能基化された様々なキラルシラシクロペンタン類の斉合成にも成功した. さらに, 本法で斉合成したキラルシラシクロペンタントリオールがセロトニン受容タンパクに対して有為な活性を示すことを, また, そのケイ素上の中心性不斉及び置換基が活性発現の重要な要素であることを明らかにした.

「第五章 キラルアルケニルシランを鍵中間体とする含ケイ素糖誘導体の斉合成研究」では, アルケニルシランの合成化学的な特長を活用したキラルケイ素化合物の斉合成に関する研究の一環として, 糖にケイ素を導入した含ケイ素糖誘導体の合成を検討した結果について述べた.

「第六章 まとめ」では, 本研究を総括した.