

シラシクロペンタン，シラオキサン，シラメチルヒ ドロインダンの不斉合成とその応用

黒尾，明弘

<https://hdl.handle.net/2324/4475173>

出版情報：Kyushu University, 2020, 博士（理学），課程博士

バージョン：

権利関係：Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 黒尾 明弘

論 文 名 : シラシクロペンタン, シラオキサシ, シラメチルヒドロインダン
の不斉合成とその応用

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

キラル分子は生命現象の根幹をなす重要因子であるとともに、医薬品や機能性材料の素子、不斉反応剤等としても重要である。それ故に、その不斉合成研究に関して、膨大な努力が払われてきた。その研究対象の大半は自然界に豊富に存在している不斉炭素を有するキラル炭素分子であった。これに対して本研究では、炭素と同族であり、かつ、似て非なる性質を示すケイ素にキラリティーを有するキラルケイ素分子を対象として、その不斉合成法の開発と応用を検討した。キラルケイ素分子は、ケイ素の構造的かつ電子的な特徴によって、キラル炭素分子とは異なる特異な生物活性や機能の発現が期待できる。しかしながら、キラルケイ素分子は天然に存在せず、またその不斉合成法はごく限られているために応用研究はほぼ未開拓であった。

本研究では、特異なキラル構造を有する生物活性キラルケイ素分子の創製を目指して、シラシクロペンタン、シラオキサシ、シラメチルヒドロインダン合成標的分子として設定し、その不斉合成法の開発と応用展開について検討した。その結果、当研究室で開発した手法によって潤沢に得られる光学活性シラシクロペンテノールを共通の不斉合成素子として用いて、その立体選択的変換によって多様な環状キラルケイ素分子を合成することに成功するとともに、それらの生物活性も明らかにした。

「第一章 緒論」では、キラルケイ素分子の不斉合成とその応用研究について既往の研究を概観するとともに、本論文において環状キラルケイ素分子の合成法を研究する意義と目的について述べた。

「第二章 環状キラルケイ素分子の分子設計と合成計画」では、生物活性を有するキラルケイ素分子の創出を目指して、シラシクロペンタン、シラオキサシ、およびシラメチルヒドロインダン設計し、それらの合成計画を立案した。具体的には、シラシクロペンテノールを共通の不斉合成素子として用いて、そのC2, C3, C4, C5位の官能基化によってシラシクロペンタンを、一方、シラシクロペンタンの環拡大転位、あるいは開環と続く分子内求核置換反応によってシラオキサシを、さらに、シラシクロペンタンに六員環を縮環させることでシラメチルヒドロインダン合成することを計画した。

「第三章 シラシクロペンタン類の不斉合成」では、光学活性なシラシクロペンテノールの立体選択的変換を種々検討した。その結果、辻-Trost 反応及び光延反応を用いることで、C4位にアミノ基やカルボキシ基を導入したシラシクロペンタン類を立体特異的に合成することに成功した。また、アルケンの官能基変換によってC2, C3, C4位を官能基化したシラシクロペンタン類を、C4位ヒドロキシ基の脱離を経るC5位官能基化によってC2, C3, C4, C5位を官能基化したシラシクロペンタン類をいずれも立体特異的に合成することに成功した。

「第四章 シラシクロペンタン類の不斉合成」では、シラシクロペンテノールより誘導した2-ヒドロキシシラシクロペンタンの環拡大型[1,2]-Brook 転位について検討した。その結果、反応条件によって期待したシラオキサシのみならず、5員環が開環したシラノールがそれぞれ立体特異的に得られることを、さらには、そのシラ