

研究テーマ (和文) AB		5 配位ケイ素の立体制御を基盤とする多彩な有機ケイ素化合物の立体選択的合成			
研究テーマ (欧文) AZ		Stereoselective synthesis of organosilicon compounds via pentacoordinated organosilicon intermediates			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓) オカ	名) ナツヒサ	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	岡	夏央	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	OKA	NATSUHISA	研究機関名	岐阜大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		岐阜大学工学部・准教授			
<p>概要 EA</p> <p>不斉ケイ素原子を有する光学活性有機ケイ素化合物は、不斉補助剤や不斉反応剤、光学活性有機ケイ素ポリマーの原料などへの応用が期待されるが、不斉ケイ素原子の立体選択的な構築は現在でも極めて困難であり、高い光学純度で得られる生成物は極めて限られる。</p> <p>従来、不斉ケイ素原子の構築には、環状シロキサンの様にケイ素原子上に脱離基を 2 つ有する化合物を前駆体とし、これに有機金属試薬を反応させて、ケイ素原子上の脱離基の 1 つを選択的に置換する反応が主に用いられている。しかしながら、この反応の立体選択性は基質や試薬の分子構造に大きく影響され、高い選択性で進行する反応は限られる。また、これらの化合物は反応性が低く、有機金属試薬など反応性が高い求核剤としか反応しない。そのため、ケイ素原子上に導入できる置換基は炭素系官能基にほぼ限定される。加えて、この求核置換反応によって得られるシリルエーテルは更に反応性が低いため、有機金属試薬によるもう一つのアルコキシ基の置換には激しい条件が必要となり、結果ラセミ化を伴うことも多い。</p> <p>このような問題点を解決すべく、本研究では 2-ピリジルチオホスフィン酸を不斉源とする新たな合成法の開発を試みた。ラセミ体のシリルクロリドと光学活性 2-ピリジルチオホスフィン酸から得られるシリルエステルには 2 つのジアステレオマーが存在し、より熱力学的に安定なジアステレオマーが優先して生成すると考えられる。ここで、ケイ素原子が 5 配位状態をとることによってコンホメーションが固定され、2 つのジアステレオマー間の熱力学的安定性の差が大きくなると期待した。更に、反応性の高いチオホスフィン酸のシリルエステルは種々の求核剤と反応するため、多彩な光学活性有機ケイ素化合物の合成が可能になると期待される。</p> <p>2-ピリジルチオホスフィン酸の合成法は確立されていなかったため、その合成法について種々検討を行った。まず、<i>H</i>-チオホスホン酸エステルに対する 2-ピリジル有機金属試薬の求核置換反応を試みたところ、種々の副反応を伴い、目的物は得られなかった。そこで、<i>H</i>-チオホスホン酸エステルと <i>N</i>-メトキシピリジニウム塩の S<sub>N</sub>Ar 反応について検討したところ、収率良く目的物が得られることを見出した(文献 1)。この手法では、光学的に純粋な <i>H</i>-チオホスフィン酸エステルから、本研究で用いる 2-ピリジルチオホスフィン酸を立体特異的に合成できることを見出した。</p> <p>加えて、プロリンから誘導した 1,2-アミノアルコールを不斉源とし、1,3,2-オキサザホスホリジン誘導体を経る新しい手法によって、より幅広い 2-ピリジルチオホスフィン酸を合成する手法の開発にも成功した。この手法では、2-ピリジルチオホスホン酸の光学活性体の合成も可能である。</p> <p>この様にして合成した不斉源を用い、光学活性有機ケイ素化合物の合成を試みた。この不斉源をクロロシランと反応させてシリルエステルとし、アルコールと反応させたところ、期待した通りケイ素原子上での求核置換反応によって、シリルエーテルが立体選択的に得られることが分かった。このようなシリルエーテルは、環状シロキサンを中間体とする手法での合成は困難なため、本法を確立することによって、従来法では得られない種々の光学活性有機ケイ素化合物の合成が可能になると期待される。</p>					
キーワード FA	有機ケイ素化合物	シラン	5 配位ケイ素化合物	チオホスフィン酸	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis of 2-pyridylphosphinate and thiophosphinate derivatives by nucleophilic aromatic substitution of <i>N</i> -methoxypyridinium tosylates.							
	著者名 <sup>GA</sup>	Oka, N.; Ito, K.; Tomita, F.; Ando, K.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chem. Lett.					
	ページ <sup>GF</sup>	in press	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	2	巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

Optically active *S*i**-stereogenic organosilicon compounds are useful as chiral auxiliaries and chiral reagents for asymmetric reactions as well as monomers of stereoregular organosilicon polymers. However, only limited kinds of such organosilicon compounds are available in an optically pure form due to the lack of a versatile synthetic method.

To overcome this situation, we have started our new project on the stereoselective synthesis of organosilicon compounds using 2-pyridylphosphinates as chiral auxiliaries. This method uses the reaction of optically active 2-pyridylphosphinates with racemic chlorosilanes. The resultant silyl esters are mixtures of two diastereomers, in which the stabilization of one diastereomer would be expected by coordination of 2-pyridyl group to the stereogenic Si atom. The reaction of the silyl esters with various nucleophiles would generate a wide range of optically active organosilicon compounds.

Because efficient methods for the synthesis of 2-pyridylphosphinates have not been established, we sought to develop a new method for this purpose first. The synthesis was attempted with a nucleophilic substitution of *H*-phosphonates and 2-pyridyl metal reagents to result in failure. In contrast, desired compounds were efficiently synthesized using an  $S_NAr$  reaction of *H*-phosphinates with *N*-methoxypyridinium salts (ref. 1). We also found that this method enabled the synthesis of optically active 2-pyridylthiophosphinates from the corresponding *H*-phosphinate esters stereospecifically.

In addition, we developed a more versatile method for the stereoselective synthesis of 2-pyridylphosphinates using proline-derived 1,2-amino alcohols as chiral auxiliaries. Optically active 2-pyridylthiophosphonate esters can also be synthesized by this method.

Next, we attempted to synthesize optically active organosilicon compounds using the 2-pyridylphosphinates as chiral auxiliaries. The chiral auxiliaries were allowed to react with chlorosilanes to afford silyl esters. We found that the reaction of the silyl esters with alcohols proceeded smoothly to give the corresponding silyl ethers stereoselectively. Because such silyl ethers are difficult to synthesize from cyclic siloxane derivatives, it is expected that this would be a versatile method for the synthesis of optically active organosilicon compounds with further improvement.