

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		生体機能分子のケイ素アナログ合成を指向したキラルケイ素化合物の不斉合成研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Asymmetric Synthesis of Chiral Silicon Compounds toward Creation of Sila-analogs of Biologically Functional Molecule			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓) イガワ	名) カズノブ	研究期間 B	2009 ~ 2010 年
	漢字 CB	井川	和宣	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	Igawa	Kazunobu	研究機関名	九州大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		井川 和宣, 九州大学 先導物質化学研究所・助教			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究では、生命活動に深く関わっている生体キラル分子の炭素不斉をケイ素不斉に置き換えた非天然型生体機能分子の創出を目指して、キラルケイ素化合物の新たな不斉合成法ならびに、不斉ケイ素上への官能基導入法を開発した。具体的には、1,4-ブテンジオールと種々のジクロロシランから調製した環状ジアルコキシシランに対して不斉配位剤存在下、アルキルリチウムを強塩基として作用させることで、不斉非対称化を伴うδ脱離反応が進行することを見出し、対応するキラルジエノキシシラノールを光学活性体として得ることに成功した。光学活性体として得られたジエノキシシラノールのジエノキシ基は脱離性が高く、求核置換反応によって様々なアルキル基に変換することが可能である。また、不斉ケイ素上への立体特異的な酸素官能基導入法として、オゾンを用いた炭素-ケイ素結合の酸化的開裂反応を開発することに成功した。すなわち、不斉ケイ素上にビニル基を有する光学活性キラルケイ素化合物に対してオゾン作用させると、中間体モルオゾニドのケイ素転位が立体特異的に進行し、対応するペルオキシシランが基質とほぼ同等の光学純度で得られることを明らかにした。さらに、本研究で開発した環状ジアルコキシシランの不斉δ脱離反応と立体特異的なビニルシランのオゾン酸化を組み合わせることで、生理活性化合物の部分構造として広く見受けられるα-ヒドロキシカルボン酸誘導体のケイ素アナログを不斉合成することに成功した。これらの研究成果は、高度に官能基化されたキラルケイ素化合物を不斉合成した初めての例であり、様々なキラルテクノロジーへの応用が期待される。</p>					
キーワード FA	キラルケイ素化合物	不斉合成	生体機能分子		

(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 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Most of fundamental life processes depend on actions of chiral biomolecules; hence the asymmetric synthesis of natural and artificial chiral biomolecules has been one of the most important issues in organic synthetic chemistry. In this study, the development of asymmetric synthetic methods for silicon stereogenic chiral molecules was investigated toward the creation of artificial sila-chiral biomolecules. To this end, we achieved to develop asymmetric δ -elimination of cyclic dialkoxysilane, which is prepared from 1,4-butanediol and dichlorosilane, to afford optically active dienoxysilanols. The thus obtained optically active dienoxysilanols are convertible to various trialkyl silanols by nucleophilic substitution of dienoxy moiety. Furthermore, we found that the ozone oxidation of chiral vinyl silane affords chiral peroxy silane via oxidative cleavage of Si-C bond without loss of the enantio purity. Combined use of the present asymmetric δ -elimination of cyclic dialkoxysilane and the ozone oxidation of chiral vinyl silane allows to synthesis of silicon congener of α -hydroxy-carboxylic acid derivative, which is important as key substructure of chiral biomolecules.