

九州大学先導物質化学研究所 助教 井川 和宣氏

Kazunobu Igawa

(業績)「ケイ素の特性を活用した

効率的分子変換法の開発と新分子の創出」



ケイ素は有機合成化学において反応剤や機能性材料の構成元素として広く利用されてきたが、その特性をより深く理解し活用することで従来にはない効率的な分子変換法の開発や有用な分子の創出が期待できる。この様な試みに関して井川氏は、シリル基が置換した炭素-炭素多重結合が特異な反応性を示すことを見出し、それを巧みに利用してアルキン類やアルケン類を高効率に官能基化する新しい分子変換法を開発した。また、同氏はケイ素不斉中心を有するキラルケイ素分子の不斉合成について系統的な研究を行い、多様なキラルケイ素分子を光学活性体として得ることに成功した。以下にその業績の概要を示す。

1. ケイ素置換基効果を活用したアルキンの求核付加反応

アルキンに対する金属反応剤の求核付加反応はトランスアルケンの合成法として、またビニル金属種の調製法として有用である。しかしながら、一般的にはアルキンの低い求電子性ゆえに反応進行に過酷な条件を要するという欠点があり、実用性に難があった。これに対して同氏はアルキンの末端にアリールシリル基を導入すると、そのβ位炭素の求電子性が大幅に向上して求核付加反応が顕著に加速されることを見出した。また、そのケイ素置換基効果を活用することで通常は困難とされているアルキンへのアルキルリチウムの求核付加反応や、ポリイン化合物のグループ選択的なヒドロアルミニウム化反応を開発することに成功した。さらに同氏は、DFT 計算を用いてケイ素置換基効果について解析を行い、ケイ素上のアリール基がケイ素-炭素σ結合を介してアルキンと共役系を形成することがその本質であることを明らかにした。

2. ビニルシリル基の配位効果を活用した位置選択的ヒドロシリル化反応

多様な変換が可能なシリルアルケン是有機合成化学において有用であり、その合成法も数多く検討されてきた。なかでも遷移金属触媒を用いたアルキンのヒドロシリル化反応は効率的であり多用されているが、非対称アルキンの反応では位置制御が困難であるという欠点があった。これに対して同氏はケイ素に置換したビニル基の白金触媒に対する高い配位能に着目し、これを配向基として活用することで非対称アルキンの高位置選択的なヒドロシリル化反応を開発することに成功した。さらに同氏は本法で得られるシリルアルケンの多様な変換を実施し、多置換アルケンやアシロイン等の効率的な合成法を確立した。

3. シリルアルケンの付加型オゾン酸化反応

アルケンのオゾン酸化反応は有機合成化学で広く用いられている基礎的な反応であり、通常は酸化的開裂反応が進行する。これに対して同氏は、アルケン上に酸素親和性の高いシリル基を導入することでオゾン酸化の反応様式が大きく変わり、付加型酸化生成物であるα-シリルペルオキシカルボニル化合物が得られるということや、また、その酸化生成物が多様なポリオキシ化合物の合成前駆体として有用な分子であることを明らかにした。さらに同氏は、この付加型オゾン酸化反応の基質調製に上述のシリルアルキンのヒドロアルミニウム化反応や非対称アルキンの位置選択的ヒドロシリル化反応を用いることで、単純なアルキン類をポリオキシ化合物に高効率に変換する新たな合成手法を開拓した。

4. ケイ素不斉中心を有するキラルケイ素分子の不斉合成

ケイ素不斉中心を有するキラルケイ素分子は天然には存在しない非天然型キラル分子であり、キラル炭素分子とは大きく特性の異なる生理活性物質や機能性材料、不斉反応剤としての応用が期待できる。しかしながら、その不斉合成研究は未開拓であり、光学活性体の入手は困難であった。これに対して同氏は、キラルケイ素分子のキラルプールとしてキラルシラノールに着目し、その不斉合成について検討を行なった。その結果、同氏はアキラルなジアルコキシシランの不斉非対称化を伴う求核置換反応、ならびに、ジヒドロシランの不斉非対称化を伴うアルキンとのヒドロシリル化反応の開発に成功し、キラルシラノールのエナンチオ選択的な不斉合成法を確立した。さらに同氏は、光学活性体として調製したキラルシラノールを立体特異的に変換することで、ケイ素上にカルボキシ基を有するシラカルボン酸をはじめする多様な新規キラルケイ素分子の不斉合成を達成した。

以上のように井川氏は、ケイ素の置換基効果によって合成反応を高度に制御する新しい分子変換法を確立するとともに、キラルケイ素分子の不斉合成化学という新たな研究領域を開拓した。これらの研究業績は国内外から高い評価を受けており、有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴]

平成 15 年 3 月 東京工業大学大学院理工学研究科
博士後期課程修了

現在 九州大学先導物質化学研究所 助教