

遷移金属錯体による炭素結合形成を利用する効率的官能基変換反応の開発

著者	千木 昌人
著者別表示	Segi Masahito
雑誌名	平成11(1999)年度 科学研究費補助金 特定領域研究 (A) 研究概要
巻	1999
ページ	2p.
発行年	2016-04-21
URL	http://doi.org/10.24517/00060775



遷移金属錯体による炭素結合形成を利用する効率的官能基変換反応の開発

Research Project

All

Project/Area Number

11119222

Research Category

Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (A)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

千木 昌人 金沢大学, 工学部, 助教授 (90135046)

Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)

中島 正 金沢大学, 工学部, 教授 (70019735)

Project Period (FY)

1999

Project Status

Completed (Fiscal Year 1999)

Budget Amount *help

¥2,200,000 (Direct Cost: ¥2,200,000)

Fiscal Year 1999: ¥2,200,000 (Direct Cost: ¥2,200,000)

Keywords

ヒドロジルコネーション / フェニルセレン基 / ビニルジルコネーション / Stilleカップリング反応 / フェニルセレンオールエステル / メチレン化反応 / セレノキッド脱離 / アルケニルセレニド

Research Abstract

周期表の様々な元素の特性を活用した選択的かつ効率的な官能基導入反応の開発研究の一環として、ジルコニウム、チタン、パラジウム、スズおよびセレンの各元素のもつ潜在的な反応特性を相乗的に生かした反応を組み合わせ、有機合成上有用な官能基を有する化合物へ効率よく変換することを目的に、本研究ではフェニルホモプロパルギルセレニドおよびフェニルセレンオールエステルを出発原料に用い、多官能性化合物への変換反応について検討した。

フェニルホモプロパルギルセレニドとSchwartz試薬とのヒドロジルコネーションは、位置および立体選択的に付加反応が進行し、トランス形の末端ビニルジルコネーション誘導体を与えた。引き続き0価のPd触媒存在下、ヨウ化アリールとのStilleカップリング反応を行うと、対応するスチレン誘導体が高収率で得られることを明らかにした。これらの反応はone-pot条件下で効率よく進行した。さらに、得られた化合物を酸化すると、セレノキッドの脱離が進行し1,3-ジエン誘導体を中程度の収率で与えた。一方、フェニルセレンオールエステルとジメチルチタノセンとのメチレン化反応は、対応するビニルセレニドを中程度の収率で得え、さらにこれらをm-CPBAで酸化後塩基存在下加熱すると、セレノキッド脱離が位置選択的に進行し、末端アルキンが生成することを明らかにした。この一連の反応において、アルデヒド基が増炭を伴い炭素-炭素三重結合に変換されたことになる。一方、脂肪族置換基をもつフェニルセレンオールエステルとジプロモアルカンを亜鉛と四塩化チタン存在下反応させた結果、中程度の収率で対応するアルケニルセレニドをZ体優先で与えた。E体とZ体を分離し上記と同様m-CPBAで酸化後塩基存在下加熱すると、E体からはアルキンが、一方Z体からはアレンが選択的に得られることを明らかにした。


Report (1 results)


1999 Annual Research Report


Research Products (3 results)

All Other

All Publications

[Publications] Masahito, Segi: "[4+2] Dimerization and Cycloaddition Reactions of α , β -Unsaturated Selenoaldehydes and Selenoketones" *The Journal of Organic Chemistry*. 64. 1565-1575 (1999) 

[Publications] Masahito, Segi: "Conjugate Addition of Vinylic Organocuprates Generated via Transmetalation of PhSe-Substituted Vinylzirconates" *Tetrahedron Letters*. (発表予定). 

[Publications] Shuji Tomoda: "Reversal of *n*-Facial Diastereoselection in the Hydride Reduction of Thianones. Further Application of the Exporior Frontier Orbital Extension Model" *Chemical Communications*. (発表予定). 

URL:

Published: 1999-03-31 Modified: 2016-04-21