

4族遷移金属錯体による炭素結合形成を利用する効率的分子変換反応の開発

著者	千木 昌人
著者別表示	Segi Masahito
雑誌名	平成9(1997)年度 科学研究費補助金 重点領域研究 研究概要
巻	1997
ページ	2p.
発行年	2016-04-21
URL	http://doi.org/10.24517/00065966



4族遷移金属錯体による炭素結合形成を利用する効率的分子変換反応の開発

Research Project

All

Project/Area Number

09238214

Research Category

Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas

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)

本田 光典 金沢大学, 工学部, 助手 (60242533)

中島 正 金沢大学, 工学部, 教授 (70019735)

Project Period (FY)

1997

Project Status

Completed (Fiscal Year 1997)

Budget Amount *help

¥2,200,000 (Direct Cost: ¥2,200,000)

Fiscal Year 1997: ¥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 / ビニルジルコセン / トランスメタル化 / 高次有機銅試薬 / ジメチルチタノセン / セレノキシド脱離 / [2,3]シグマトロピー転位

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、銅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方法について検討した。

フェニルセレン基を有するプロパルギルセニド(1)あるいはホモプロパルギルセニド(2)とジルコセンクロライド/ハイドライド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セン誘導体を与えた。引き続き得られたビニルジルコセン誘導体と高次有機銅試薬とのトランスメタル化によりフェニルセレン基を有するビニル銅中間体を生成させ、これと各種求電子剤との反応を検討した結果、共役エノン類の場合、効率よく1,4-付加反応が位置選択的に進行し、カルボニル基のβ位でE型のビニル置換基を導入できることを明らかにした。また、エポキシドやアリルハライド、ビニルトリフラートとの反応は、2を原料に用いた場合SN2タイプのカップリング反応が効率よく進行した。さらに、得られた化合物を過酸化水素で酸化し、対応するセレンキシドの[2,3]シグマトロピー転位あるいはシン脱離を起こさせ、それぞれアリルアルコールやジエンなどの有用な官能基に変換できることを明らかにした。

一方、アルデヒドから容易に合成できる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反応をトルエン中行うと、カルボニル基のメチレン化が進行し、対応するビニルセニドが中程度の収率で得られた。さらに、これらをm-CPBAで酸化後塩基存在下加熱すると、セレンキシ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。

Report (1 results)

1997 Annual Research Report

Research Products (4 results)

All Other

All Publications (4 results)

- [Publications] Guang Ming Li: "Synthesis and Structure of Telluroamides and Selenoamides." *Organometallics*. 16. 756-762 (1997) ▼
- [Publications] Masahito Segi: "Reaction of Selenocarbonyl Compounds with Oxygen-functionalized Conjugated Dienes." *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. (発表予定). ▼
- [Publications] Masahito Segi: "Regioselective Carbon-Selenium Bond Forming Reaction of Zirconacycles with Phenylselenenyl Halides." *Tetrahedron Letters*. (発表予定). ▼
- [Publications] Masahito Segi: "Conjugate Addition of Vinylic Organocuprates Generated via Transmetalation of PhSe-Substituted-Vinylzirconates." *Chemistry Letters*. (発表予定). ▼

URL: <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-09238214/>

Published: 1997-03-31 Modified: 2016-04-21