

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		クロスカップリングによる生理活性多置換オレフィンの選択的合成			
研究テーマ (欧文) AZ		Selective Synthesis of Bioactive Multi-functional Olefins by Cross-Couplings			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) ニシハラ	名) ヤスシ	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	西原	康師	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	NISHIHARA	YASUSHI	研究機関名	岡山大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		西原康師 岡山大学大学院自然科学研究科・教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) オレフィンの二重結合は、有機分子の骨格として、有機化合物中に偏在する重要な官能基である。中でも多置換オレフィン、有機電子材料、抗癌剤、ビタミン A などの化合物中に存在しており、多置換オレフィンを高位置および立体選択的に合成する方法を開発することは非常に重要である。様々な位置および立体選択的な多置換オレフィンの合成は報告されているが、その大部分は炭素官能基として芳香族官能基を有するものであり、全ての置換基が脂肪族である多置換オレフィンの一般的な合成法は全く報告されていない。 位置および立体選択的な多置換オレフィン合成の例として、低原子価のジルコノセン錯体による有機不飽和化合物の酸化的カップリング反応を利用する合成法が知られているが、性質の似た官能基をもつアルキンを用いると、ジルコナサイクル形成時における位置選択性は低下してしまう。最近、われわれの研究室では、アリールエチニルホウ素化合物とジルコノセン錯体の反応による高選択的なジルコナシクロペンテン形成を用いた多置換オレフィン合成やアリールエチニルケイ素化合物とジルコノセン錯体の反応によるジルコナシクロプロペン形成反応を用いた多置換オレフィン合成を達成している。 本論文では、アルキニルホウ素化合物とジルコノセン錯体の反応に着目し、高選択的なジルコナシクロペンテンの形成を鍵反応として、ジルコナシクロペンテンに対する逐次的な炭素-炭素結合形成反応をおこなうことにより、全ての置換基がアルキル基である多置換オレフィンを位置および立体選択的に合成することに成功した。 また、ジルコノセン錯体とアルキニルボロン酸エステルを用いた位置および立体選択的な四置換アルケニルボロン酸エステルの合成とそれに続く閉環メタセシス反応により多置換の環状アルケニルボロン酸エステルを 2 段階で合成した。この結果は、多置換の環状アルケニルボロン酸エステルの初めての合成法として有用であるといえる。今後は、ジルコナサイクルに対して、より長い炭素鎖やヘテロ元素の導入をおこなう。さらに、それらを基質として閉環メタセシス反応をおこない、ホウ素官能基を有する大小様々なカルボサイクル、ヘテロサイクルの合成を目指す。					
キーワード FA					

(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}	Synthesis of Multisubstituted Olefins through Regio- and Stereoselective Silylborylation of an Alkynylboronate/Chemoselective Cross-Coupling Sequences							
	著者名 ^{GA}	Yasushi Nishihara et al.	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	3294~3297	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	15 (13)
雑誌	論文標題 ^{GB}	Synthesis of Cyclic 1- Alkenylboronates via Zr-Mediated Double Functionalization of Alkynylboronates and Sequential Ru-Catalyzed Ring-Closing Olefin Metathesis							
	著者名 ^{GA}	Yasushi Nishihara et al.	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	2418~3421	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	15 (10)
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}

We have reported the regioselective formation of zirconacyclopentenes by reactions of a series of 1-alkynylboronates with a zirconocene(II) complex. Successive transformation of the formed zirconacyclopentenes gave tri- and tetrasubstituted olefins bearing olefin moieties regio- and stereoselectively. We herein report an efficient synthesis of cyclic alkenylboronates via the Ru-catalyzed ring-closing metathesis of the synthesized tri- and tetrasubstituted olefins in good to high yields.

Selective synthesis of multi-substituted olefins is still acknowledged to be a challenging task in synthetic organic chemistry. Previously, our group has reported the synthesis of aromatic and aliphatic multi-substituted olefins with high regio- and stereoselectivities.^{1,2)} Aiming at synthesizing multi-substituted olefins in other strategies, the silaboration³⁾ of alkynylboronates was exploited. In this presentation, we report the sequential silaboration/Suzuki-Miyaura coupling to give rise to the formation of multi-substituted olefins bearing both boron and silicon functionalities with high regioselectivity.

Regioselective silaboration was succeeded by a palladium catalyst to afford a germinal-diborylated alkenylsilane in 61% yield. The structure of was determined by X-ray analysis and the ORTEP drawing is shown in Fig. 1. This compound is considered to be a novel precursor of multi-functionalized olefins by cross-coupling reactions. The sequential Suzuki-Miyaura coupling was also investigated to seek the optimal conditions. To achieve the chemoselective cross-coupling, S-Phos was proved to be a good ligand to introduce an aryl group selectively onto one of the boron functionalities selectively. We will discuss the further reactions using the remained silicon and boron moieties.