

Title	チェーンウォーキング機構を活用する生物活性物質の合成研究
Sub Title	Synthetic studies of bioactive molecules using chain walking
Author	河内, 卓彌(Kochi, Takuya)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2021
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>我々は近年、パラジウム触媒のチェーンウォーキングを経る有機合成反応の開発を行っており、例えば、1,n-ジエン類の環化異性化やヒドロシリル化・環化反応においてチェーンウォーキングを経る選択的五員環形成反応を見出している。最近チェーンウォーキングを経る触媒反応の開発は盛んに行われているが、これらの反応を生物活性物質等を有用な有機化合物の合成に利用した例は未だに限られている。そこで本研究では、以前に我々が開発した上記二つの反応を利用したフェロモンの誘導体合成を検討した。まず、アルケニル基をもつエステルを合成した。続いて、エステル基のアルケニルエーテルへの変換を試みたところ、亜鉛とチタンを用いる条件において中程度の収率で目的物が得られた。続いて、アクロレインとのヘテロDiels-Alder反応を試みた。2,6-t-ブチルフェノールを添加物として用いて反応を行ったところ、目的物も確認されたものの、アルケンの位置の異なる異性体を中間体として反応が進行したと考えられる類縁体が主生成物として得られた。しかし、この類縁体を用いても前述の2反応は進行させることができ可能な構造であったため、続いてチェーンウォーキングを経る環化反応の検討を行った。その結果、環化異性化反応においては目的物は観測できなかったものの、ヒドロシリル化・環化反応においては目的の分子量を有する複数の化合物の存在が確認された。</p> <p>In recent years, we have been working on the development of organic reactions involving chain walking of palladium catalysts and found reactions such as cycloisomerization and hydrosilylation/cyclization of 1,n-dienes to selectively form five-membered ring products. Recently many researchers have been engaging in the development of novel reactions using the chain walking processes, but only limited applications of these reactions to the syntheses of useful organic molecules such as bioactive molecules have been reported. In this research, we examined the synthesis of derivatives of a pheromone using the two reactions mentioned above. First, an ester possessing an alkene moiety was synthesized. Conversion of the ester group to an alkenyl ether was then attempted and we found that the use of conditions using zinc and titanium(IV) chloride provides the desired molecule in a moderate yield. Hetero Diels-Alder reaction of the alkenyl ether with acrolein was next conducted using 2,6-t-butylphenol as an additive, but the desired product was obtained only as a minor product along with a major product formed via hetero Diels-alder reaction of an isomerized alkenyl ether with acrolein. However, the major product essentially has the same backbone as the desired minor product, so the palladium-catalyzed chain-walking reactions of the major product of the hetero Diels-Alder reaction was examined. While the cycloisomerization did not provide the desired product, the hydrosilylation/cyclization gave multiple products possessing the molecular weight of the desired product.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200097

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	准教授	補助額	100 (C) 千円
	氏名	河内 卓彌	氏名 (英語)	Takuya Kochi		

研究課題 (日本語)

チェーンウォーキング機構を活用する生物活性物質の合成研究

研究課題 (英訳)

Synthetic Studies of Bioactive Molecules Using Chain Walking

1. 研究成果実績の概要

我々は近年、パラジウム触媒のチェーンウォーキングを経る有機合成反応の開発を行っており、例えば、1,n-ジエン類の環化異性化やヒドロシリル化・環化反応においてチェーンウォーキングを経る選択的五員環形成反応を見出している。最近チェーンウォーキングを経る触媒反応の開発は盛んに行われているが、これらの反応を生物活性物質等を有用な有機化合物の合成に利用した例は未だに限られている。そこで本研究では、以前に我々が開発した上記二つの反応を利用したフェロモンの誘導体合成を検討した。まず、アルケニル基をもつエステルを合成した。続いて、エステル基のアルケニルエーテルへの変換を試みたところ、亜鉛とチタンを用いる条件において中程度の収率で目的物が得られた。続いて、アクリレインとのヘテロ Diels-Alder 反応を試みた。2,6-t-ブチルフェノールを添加物として用いて反応を行ったところ、目的物も確認されたものの、アルケンの位置の異なる異性体を中間体として反応が進行したと考えられる類縁体が主生成物として得られた。しかし、この類縁体を用いても前述の 2 反応は進行させることが可能な構造であったため、続いてチェーンウォーキングを経る環化反応の検討を行った。その結果、環化異性化反応においては目的物は観測できなかったものの、ヒドロシリル化・環化反応においては目的の分子量を有する複数の化合物の存在が確認された。

2. 研究成果実績の概要 (英訳)

In recent years, we have been working on the development of organic reactions involving chain walking of palladium catalysts and found reactions such as cycloisomerization and hydrosilylation/cyclization of 1,n-dienes to selectively form five-membered ring products. Recently many researchers have been engaging in the development of novel reactions using the chain walking processes, but only limited applications of these reactions to the syntheses of useful organic molecules such as bioactive molecules have been reported. In this research, we examined the synthesis of derivatives of a pheromone using the two reactions mentioned above. First, an ester possessing an alkene moiety was synthesized. Conversion of the ester group to an alkenyl ether was then attempted and we found that the use of conditions using zinc and titanium(IV) chloride provides the desired molecule in a moderate yield. Hetero Diels-Alder reaction of the alkenyl ether with acrolein was next conducted using 2,6-t-butylphenol as an additive, but the desired product was obtained only as a minor product along with a major product formed via hetero Diels-alder reaction of an isomerized alkenyl ether with acrolein. However, the major product essentially has the same backbone as the desired minor product, so the palladium-catalyzed chain-walking reactions of the major product of the hetero Diels-Alder reaction was examined. While the cycloisomerization did not provide the desired product, the hydrosilylation/cyclization gave multiple products possessing the molecular weight of the desired product.

3. 本研究課題に関する発表

発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)