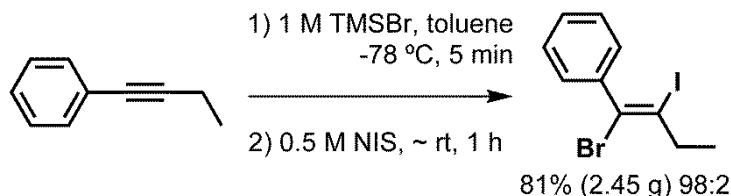


# 位置及び立体選択的な四置換アルケン合成を目指した 臭素、塩素、ケイ素ビニルテンプレートの開発

物質化学科 ○井手将貴, 岩澤哲郎

## 1. 緒言

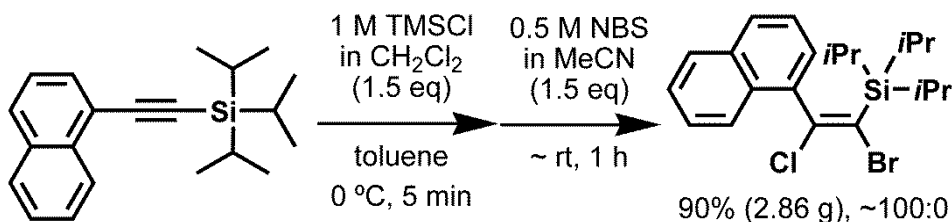
四つの異なる炭素原子が結合した炭素-炭素二重結合は有機化学において価値の高い単位構造である<sup>1</sup>。なぜなら、生理活性物質や有機材料分子としての幅広い応用が期待されているためである。しかし、四置換オレフィン構造の完璧な立体制御を伴った精密合成は未だ一般化に成功しておらず、困難な課題として知られる。これに対して近年、Ferreira や Ogilvie らは、アルキンの選択的ハロゲン化を用いた「テンプレート分子を経由する選択的置換オレフィン合成」が課題解決になることを言及している<sup>2,3</sup>。彼らは金属を使わずにハロゲン元素を選択的に導入したテンプレート分子を単一異性体として合成し、立体保持のまま2つのハロゲン元素を官能基に変換し、四つの異なる炭素原子を持つオレフィンの誘導に成功している。しかしながら、基質の適用範囲が狭く、ヘテロ元素を1つもたない単純な炭化水素アルキンを原料としたテンプレート分子の合成には適さないという欠点を有する。これに対し過去我々は、市販の単純脂肪族内部アルキンを出発原料とした位置及び立体選択的ヨードブロモ化に成功している (Scheme 1)<sup>4</sup>。



Scheme 1. Regio-, and stereoselective iodobromination of internal alkynes

## 2. 実験と結果

今回我々は、3つのチューニング可能な元素 (塩素、臭素、ケイ素) をもつテンプレート分子の合成に成功した。(Scheme 2)<sup>5</sup>。バルクの一塩化臭素の沸点は5°Cと大変低く、また吸湿性が高く扱いにくい試薬であるが、本法で用いた *in situ* あ一塩化臭素はクロロトリメチルシランと *N*-ブロモスクシンイミドから反応系中で調製されるため、合成化学者にとって扱いやすい試薬であり、有機分子への固定もしやすい。



Scheme 2. Regio- and stereoselective bromochlorination of triisopropylsilyl ethynylarenes.

## References.

1. Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698-4745.
2. Barczak, N. T.; Rooke, D. A.; Menard, Z. A.; Ferreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7579-7582.
3. (a) Lemay, A. B.; Vulic, K. S.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3615-3618; (b) Ho, M. L.; Lemay, A. B.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 977-983.
4. (a) Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267; (b) Ide, M.; Yauchi, Y.; Shiogai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8532-8538.
5. Yauchi, Y.; Ide, M.; Shiogai, R.; Chikugo, T.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 938-943.