電子受容型 NHC によるアルキンの半還元を鍵反応とした シス型不飽和長鎖脂肪酸の合成

(岐阜大工¹・静岡県大²・大阪技術研³) ○柴田 理古¹・菊川 寛史²・永尾 寿浩³・村井 利昭¹・芝原 文利¹

Synthesis of Long-Chain *cis*-Unsaturated Fatty Acids by Electron-Accepting NHC Catalyzed Semihydrogenation of Alkyne as a Key Reaction (¹Faculty of Engineering, Gifu University, ²Faculty of Food and Nutritional Science, University of Shizuoka, ³ORIST) O Yoshifuru Shibata, ¹ Hiroshi Kikukawa, ² Toshihiro Nagao, ³ Toshiaki Murai, ¹ Fumitoshi Shibahara ¹

Recently, one of the *cis*-hexadecenoic acids, sapienic acid (*cis*-6-hexadecenoic acid) is revealed that it has specific antibacterial properties against staphylococcus aureus on the human's skin. Sapienic acid looks simple structure, but there are many issues with previous synthetic methods, thus bulk scale synthesis has scarcely been reported. On the other hand, recently we found that one of the N-heterocyclic carbenes (NHCs), imidazo[1,5-a]pyridine carbene (IPC) has higher accepting properties than conventional NHC. Also, we reported that IPC-Pd-complexes show significantly higher activity in semihydrogenation of alkyne than conventional NHC-Pd-complex. Herein we applied the IPC-Pd complex catalyzed semihydrogenation to long-chain alkyne to construct *cis*-olefin, and synthesized sapienic acid and its analogs in high yield and high cis selectivity.

Keywords: Sapienic acid, N-Heterocyclic Carbene, Imidazo[1,5-a]pyridine, Pd catalysts

シス型へキサデセン酸の一種であるサピエン酸(cis-6-ヘキサデセン酸)は最近、皮膚上の黄色ブドウ球菌に対し特異的抗菌性を持つことが明らかになってきている。サピエン酸は一見単純な構造ではあるものの、一般的な合成法では課題が多く、バルクスケールでの合成は達成されていない。

一方、我々は最近、含窒素複素環カルベン(NHC)の一種であるイミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベン(IPC)が従来型のNHCよりも高い電子受容性持つことを明らかにしている 1 。また IPC から誘導される IPC-Pd 錯体を用いた非水素圧下でのアルキンのシス選択的水素化において IPC は従来型 NHC よりも顕著に高い触媒活性を示すことを報告している 2 。そこで本研究ではシス型オレフィンの構築段階に IPC-Pd 触媒によるアルキンの半還元を利用し、サピエン酸とその類縁体を高効率、高選択的に合成したので報告する。

- 1) Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai Org. Biomol. Chem., 2017, 15, 1810.
- 2) F. Shibahara, T. Mizuno, Y. Shibata, T. Murai Bull. Chem. Soc. Jpn. 2020, 93, 332.