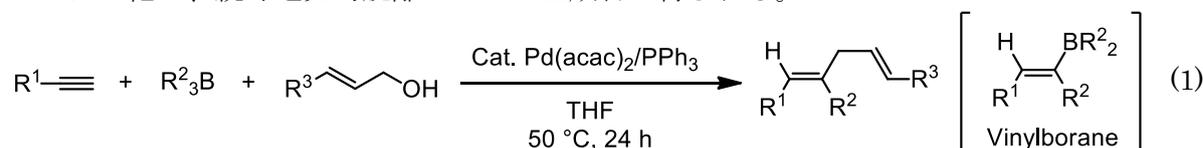




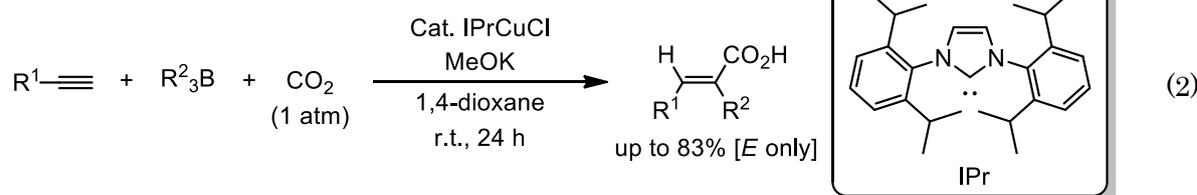
銅触媒と末端アルキンを用いた二酸化炭素挿入反応を伴う
位置及び立体選択的アクリル酸誘導体の合成
Copper-Catalyzed Stereodefined Construction of Acrylic Acid
Derivatives from Terminal Alkynes via CO₂ Insertion

藤田勇輝、久家健太、小野寺玄、木村正成（長崎大院工）

当研究室では、パラジウム触媒を用いた末端アルキンと有機ホウ素及びアリルアルコールの三成分連結反応により位置及び立体選択的に三置換アルケンが得られることを報告している(式 1)¹⁾。この反応では、末端アルキンと有機ホウ素からアルキニルボレートが生成した後、アルキン部位のプロトン化とホウ素上のアルキル基の 1,2-転位によりビニルボランが生成することが鍵となっている。このビニルボランはπ-アリルパラジウム種へとトランスメタル化し、続く還元的脱離によって生成物が得られる。



本研究では、ビニルボラン中間体を銅へとトランスメタル化させることができれば、生成するビニル銅の二酸化炭素への求核攻撃が進行するのではないかと考え、反応条件の検討を行った。その結果カルベン銅錯体を触媒として用いた際に末端アルキン炭素に対してホウ素由来のアルキル基と二酸化炭素が付加したα-アルキルアクリル酸誘導体が位置及び立体選択的に得られた(式2)²⁾。遷移金属触媒を用いた末端アルキンと有機金属試薬及び二酸化炭素の三成分連結反応によりアクリル酸誘導体を与える反応は過去に数例の報告例があるものの³⁾、それらすべての反応において有機金属試薬に由来する置換基はアクリル酸のβ位に導入される。本反応は上述した反応例とは異なる位置選択性を示しており合成化学上、有用であるだけでなく、学術的にも大変興味深い。



<参考文献>

- 1) M. Fukushima, D. Takushima, H. Satomura, G. Onodera, M. Kimura, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8019.
- 2) K. Kuge, Y. Luo, Y. Fujita, Y. Mori, G. Onodera, M. Kimura, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 854.
- 3) (a) M. Takimoto, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11439.
(b) M. Takimoto, K. Shimizu, M. Mori, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3345.

発表者紹介

氏名 藤田 勇輝
所属 長崎大院工
学年 M1
研究室 有機生命化学研究室

