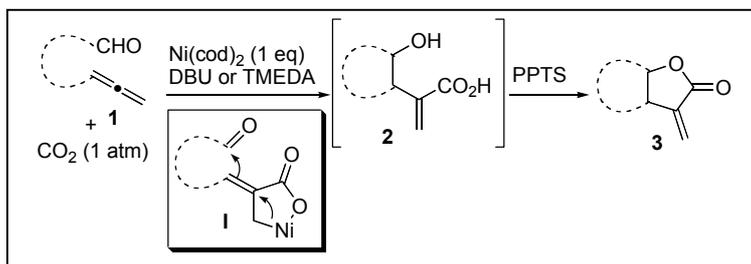


Ni(0)錯体を用いたアレニルアルデヒドのカルボキシル化-環化反応の開発 Nickel-Mediated Carboxylation/Cyclization Cascade Reaction of Allenylaldehyde Under an Atmosphere of Carbon Dioxide

河村充展¹、瀧本真徳²、森美和子³、佐藤美洋¹ (¹北大院薬、²理研、³北医療大薬)
Mitsunobu Kawamura¹, Masanori Takimoto², Miwako Mori³, and Yoshihiro Sato¹

(¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University, ²Organometallic Chemistry Laboratory, RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research),
³Faculty of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences University of Hokkaido)

二酸化炭素(CO₂)は安価で毒性も低い有用な炭素資源である。我々は0価ニッケル錯体とCO₂、不飽和炭化水素との間で生成するオキサニッケラサイクルの反応性に着目し新たな反応の開発を行ってきた¹。アレニル $\mathbf{1}$ とCO₂との反応では、環状アリルニッケル錯体 \mathbf{I} が生成する。このニッケラサイクル \mathbf{I} はアルデヒドと位置及び立体選択的に反応し $\mathbf{2}$ となり、酸処理を経て α -メチレン- γ -ラクトン $\mathbf{3}$ を与える²。また最近、本反応は分子内反応にも適用可能であることがわかった³。すなわち、アレニルアルデヒドを基質として用いることで、アレニルのカルボキシル化と分子内環化反応が一挙に進行し環状化合物が得られる。収率の向上を目指し種々反応条件を検討した結果、溶媒としてはdioxaneが、反応温度は室温がよいことがわかった。また本反応では配位子の効果が大きく、これまで我々の検討してきたCO₂と不飽和炭化水素との反応において突出して良い結果を与えてきたDBUよりも、二座アミン配位子であるTMEDAがよい結果を与えた。本発表ではこの分子内反応の詳細について報告する。



<参考文献>

- (1) M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, and Y. Sato *Synlett* **2005**, 2019, and references cited therein.
- (2) M. Takimoto, M. Kawamura, and M. Mori *Org. Lett.* **2003**, 5, 2599.
- (3) 河村充展、瀧本真徳、森美和子、佐藤美洋 第31回 反応と合成の進歩シンポジウム(神戸) 講演要旨集 p 132. (2005年)

発表者紹介

氏名 河村 充展 (かわむら みつのお)

所属 北海道大学大学院 薬学研究科 創薬化学専攻

学年 D3

研究室 創薬化学講座 精密合成化学分野 佐藤研究室

E-mail kawamura@pharm.hokudai.ac.jp

