

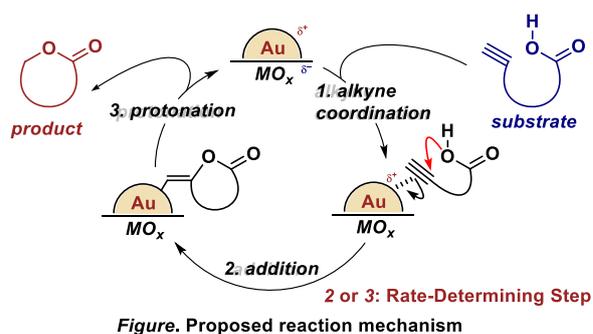
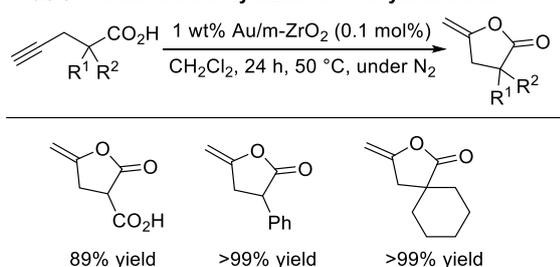


金属酸化物担持 0 価金ナノ粒子触媒を用いた アルキニルカルボン酸の分子内環化反応 Intramolecular cyclization of alkynoic acids with gold(0) nanoparticle catalysts on oxide supports

川相誓也、池田孝明、山本英治、村山美乃、徳永信
(九州大学大学院理学研究院)

ラクトン類は様々な生理活性物質の部分構造として含まれており、その効率的な合成法が求められている。不飽和ラクトン類の合成法として、アルキニルカルボン酸の分子内環化反応は原子効率が高く、これまでに、様々な遷移金属錯体が均一系触媒として報告されてきた。しかし、不均一系触媒による環化反応の報告はわずか数例であるうえ、触媒の安定性が低いことや調製法が煩雑であることが課題となっており、より高活性で、簡便に調製でき、再利用性の高い触媒の開発が望まれる。そこで、本研究では、当研究室で開発した金アミノ酸錯体を用いた方法により調製した担持 0 価金ナノ粒子触媒を用いて反応の検討を行ったところ、アルキニルカルボン酸の分子内環化反応が高収率で進行した (Table)。この触媒の調製法は以前報告されていた担持 0 価金ナノ粒子触媒¹⁾より簡便であり、再利用性については、5 回目まで収率の低下が起こらなかった。また、反応機構について調査するために、4-ペンチン酸に重水素標識した基質を用いて環化反応を進行させ、分析を行った結果、Z 体が立体選択的に生成していることが分かった (*E/Z*=1/14)。さらに、4-ペンチン酸を基質として反応速度の測定を行ったところ、反応速度が基質の濃度によらず一定となる 0 次反応であることが分かった。このことから、アルキン部位への求核攻撃は金ナノ粒子と相対する側から起き、また、反応の律速段階は金ナノ粒子に基質が配位した後に存在することが推察される (Figure)。

Table. Intramolecular cyclization of alkynoic acids



<参考文献>

1) Bäckvall et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2250

発表者紹介

氏名 川相 誓也 (かわい せいや)
所属 九州大学大学院理学府化学専攻
学年 修士課程 1 年
研究室 触媒有機化学研究室 (徳永研究室)

