



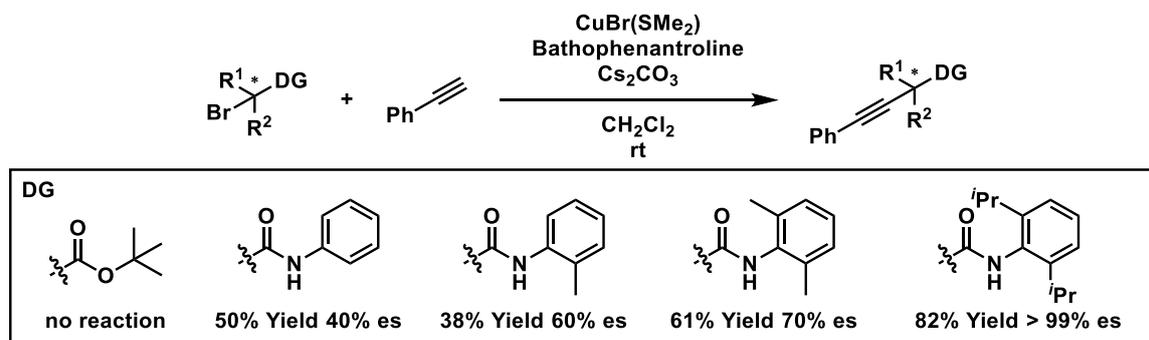
アミドを配向基とする
立体特異的アルキル菌頭カップリング反応
**Amide-directed stereospecific alkylative Sonogashira coupling
reaction**

赤川 裕紀、土屋 直輝、西形 孝司
(山口大学大学院創成科学研究科)

遷移金属触媒クロスカップリング反応は、主に sp^2 炭素官能基導入法として非常に強力な手段である。しかしながら、 sp^3 炭素であるアルキル基の導入では、酸化付加や β 水素脱離の問題から主反応が困難であり、遷移金属触媒反応における残された難題として認知されている。最近では、この困難な課題に対し、第二級アルキル求電子剤を用いた不斉カップリング反応や、キラルアルキルホウ素などの立体特異的クロスカップリング反応といった非常に難易度の高い反応例が増えつつある。しかし、キラル第三級アルキルハロゲン化物を用いる立体特異的クロスカップリング反応は、触媒素反応上の問題から生成物を立体特異的に得られた例はほとんどないのが現状である。

ところで以前我々は、銅触媒を用いた第三級炭素上でのアルキル菌頭カップリング反応を報告したり。本反応では活性な α -ブロモカルボニル種を第三級アルキル源として用いたラジカル的カップリング反応であると推定している。そこで今回我々は、アミドを配向基として用い、銅触媒の基質への配位を利用することで立体特異的なカップリング反応を開発できないかと考えた。

種々の条件検討の結果、本反応は α -ブロモエステルでは進行せず、対応するアミド基質でのみ生成物が得られた。また、キラル α -ブロモアミドを用いた場合、立体特異的なカップリング生成物を得ることに成功したことから、アミドが反応の立体特異性を維持するための配向基として働いているのではないかと予想している。本発表では、詳細な条件検討及び基質許容性について説明する。



<参考文献>

1) Y. Yamane, N. Miwa, T. Nishikata*, ACS Catal., 2017,7, 6872-6876.

発表者紹介

氏名 赤川 裕紀 (あかがわ ひろき)
所属 山口大学大学院 創成科学研究科
化学系専攻
学年 博士前期課程 1年
研究室 有機化学研究室

