

# 銀触媒によるアルキンの活性化を基軸とする 二酸化炭素利用法の開発

平成27年度

関根 康平

# 主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	関根 康平
主 論 文 題 目：				
銀触媒によるアルキンの活性化を基軸とする二酸化炭素利用法の開発				
(内容の要旨)				
<p>本論文では、銀触媒によるアルキンの活性化を基軸とする二酸化炭素との炭素 - 炭素結合形成反応に引き続く環化反応およびプロパルギルアミンへの二酸化炭素と官能基の連続的導入反応について報告する。</p> <p>第1章では、エノラートを二酸化炭素に対する求核剤としてラクトン誘導体およびジヒドロイソベンゾフラン誘導体の合成反応について述べた。筆者は、熱的に不安定な<math>\beta</math>-ケトカルボン酸をアルキンへの環化反応を連続させれば、より安定なラクトン誘導体へワンポットで誘導できると考えた。反応条件を検討した結果、触媒量の安息香酸銀、塩基に7-メチル-トリアザビシクロ[4.4.0]-5-デカエンを用いると、目的とする反応が種々の基質に対して円滑に進行し、対応する5員環ラクトンが高収率で得られることを見出した。また、<math>^{13}\text{C}</math> NMRによる実験から、銀触媒はアルキンを活性化するだけでなく、カルボニル基を活性化しエノラートを生成する過程にもルイス酸として機能していることが示唆された(第1節)。上述の反応において脂肪族ケトンに対しては、副生成物としてカルボキシシル基を有するフラン誘導体得られることがわかった。フラン誘導体の生成機構の考察から、オルト位にアルキンをもつアセトフェノンを出発原料とすれば、カルボキシシル基をもつジヒドロイソベンゾフラン誘導体得られると想定した。二酸化炭素雰囲気下、触媒量の酢酸銀と1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを作用させると、カルボキシシル基をもつジヒドロイソベンゾフランが高収率で生成することを明らかにした(第2節)。</p> <p>第2章では、銀触媒によるプロパルギルアミンへの二酸化炭素とヨード基の連続的導入反応について述べた。この反応では、カーバメートの環化反応後に生成するビニル銀中間体がヨウ素カチオンにより捕捉され、(E)-ヨードビニルオキサゾリジノンが得られると期待した。最適化した反応条件は、様々な第一級および第二級アミンに対して適用可能であることを示した。</p> <p>第3章では、アリル位にトリメチルシリル基をもつ共役エンイン化合物を出発原料として、カルボアニオン等価体の二酸化炭素への求核付加により生成するカルボキシラートが銀触媒により活性化されたアルキンにより捕捉され、5員環の2-フラノンおよび6員環の2-ピロンが得られる反応について述べた。アルキン末端の置換基により生成物の選択性が変化し、芳香環置換の場合は2-フラノンに高い選択性を示し、アルキル置換の場合は2-ピロンが優先的に得られることを明らかにした。この位置選択性は出発原料のアルキン炭素の電子状態の違いに起因していることが示唆された。</p> <p>以上、銀触媒によるアルキンの活性化を基軸とする新規二酸化炭素利用法の開発に成功した。</p>				

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School  Keio University	Student Identification Number	SURNAME, First name  Sekine Kohei
Title  Incorporation of Carbon Dioxide based on Alkyne Activation by Silver Catalysts		
<b>Abstract</b> <p>In this thesis, I reported the silver-catalyzed C–C bond forming carboxylation and cyclization using carbon dioxide, and the silver-catalyzed sequential introduction of carbon dioxide and electrophile into propargylic amines.</p> <p>In Chapter 1, the reactions of an enolate with carbon dioxide to produce the corresponding lactones or dihydroisobenzofurans were described. The <math>\beta</math>-ketocarboxylic acid, produced by the reaction of an enolate and carbon dioxide, would easily return back to the starting material due to its thermodynamic instability. It was postulated that the <math>\beta</math>-ketocarboxylate would be trapped by the silver-activated C–C triple bond to afford the corresponding stable lactone in a one-pot synthesis. It was found that the combination of silver catalysts and organic bases promoted the C–C bond forming reaction of alkyne-containing ketones and carbon dioxide to provide the corresponding 5-membered lactone derivatives in high yields (Section 1). Interestingly, when the optimized conditions were applied to the alkyne-containing aliphatic ketone, the furan containing a carboxyl group was obtained as a side-product. On the basis of the plausible reaction mechanism for the furan, the 5-<i>exo</i>-dig cyclization of <i>o</i>-alkynylacetophenone and carbon dioxide using the silver-catalytic system was developed to produce the dihydroisobenzofuran derivative containing a carboxyl group (Section 2).</p> <p>In Chapter 2, the silver-catalyzed three-component reaction of propargylic amines, carbon dioxide and <i>N</i>-iodosuccinimide for the stereoselective synthesis of (<i>E</i>)-iodovinyl oxazolidinones was described.</p> <p>In Chapter 3, the development of the cascade C–C bond-forming carboxylation and cyclization of trimethyl(2-methylenebut-3-yn-1-yl)silane derivatives with carbon dioxide was reported. Silver catalysts and CsF promoted the reaction to afford the corresponding 2-furanone and 2-pyrone derivatives in good-to-high yields. When aromatic substituted alkynes were employed, 2-furanone derivatives were selectively obtained via 5-<i>exo</i>-dig cyclization, whereas the reaction of alkyl-substituted alkynes produced 2-pyrone derivatives with high selectivity.</p>		