慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	二酸化炭素の固定化と脱離を駆使する結合形成反応
Sub Title	Development of bond forming reaction based on sequential fixation and elimination of carbon dioxide
Author	齊藤, 巧泰(Saito, Kodai)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2018
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2017.)
JaLC DOI	
Abstract	二酸化炭素の固定化と脱離を連動した新たな反応開発を目的として研究を行った。アリルプロパルギルアルコールに対し, 銀触媒と塩基共存下にて, 二酸化炭素加圧下で反応を実施すると, 二酸化炭素の固定化とアルキン部位への分子内環化反応が連続的に進行し, 環状エノール炭酸エステルが収率良く生成した。この反応後に塩基を除去した後に, 触媒量のルイス酸を作用させると脱炭酸反応が進行するとともにナザロフ環化反応が進行し, 多置換2-シクロペンテノン誘導体が立体選択的に, かつ収率良く生成することを見出した。本手法の特長は, 従来のナザロフ環化反応で大きな課題とされていた立体選択性と触媒化の二点を共に克服できた点にある。これは環状エノール炭酸エステルから脱炭酸が容易に進行し, 双性イオン中間体を生じるため, 速やかな結合形成が起きるためであると考察される。この結果は, Angewandte Chemie International Editionに掲載された。そこで, この高速結合形成を利用することで, 本手法を不斉合成へ展開できるかについても検討した。すなわち, 光学活性なアリルプロパルギルアルコールを化学合成・ 光学活性カラムによる分取により調製し, 上記と同様の条件下にて二酸化炭素の固定化を行い, 光学活性な環状エノール炭酸エステルを合成し, ルイス酸触媒を作用させた。その結果, 不斉転写を伴うナザロフ環化反応が進行した。興味深いことに, この不斉転写率は用いる触媒に大きく依存することが分かった。特に反応中に配位能のある対アニオンを生じないホウ素ルイス酸を芳香族溶媒中で作用させることが, 高い不斉転写率を引き出すために極めて重要であった。現在は, この不斉転写反応に関して, 基質一般性の調査を行っている。 Research was conducted with the aim of developing new reactions based on sequential fixation and elimination of carbon dioxide. When an allylpropargyl alcohol was treated with carbon dioxide (2 MPa pressure) in the presence of a catalytic amount of silver salt and a base, sequential fixation of carbon dioxide and intramolecular cyclization reaction with the alkyne moiety occurred to afford the corresponding cyclic enol carbonate in high yield. When the cyclic enol carbonate was employed for the reaction with a catalytic amount of Lewis acid, efficient decarboxylation occurred and successive Nazarov cyclization proceeded to give the corresponding 2-cyclopentenones in high yield with excellent stereoselectivity. This result was published in Angewandte Chemie International Edition. We also investigated whether this method can be applied for asymmetric synthesis. An optically active allylpropargyl alcohol was prepared, and carbon dioxide was successfully fixed under the same conditions to give the optically active cyclic enol carbonate. When the carbonate was treated with Lewis acid catalyst, chiral 2-cyclopentenone was obtained in high chirality transfer. Currently, we investigate substrate scope of this chirality transfer reaction.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2017000001-20170202

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2018 年 4 月 6 日

2017 年度　学事振興資金（個人研究）研究成果実績報告書

研究代表者	所属	理工学部	職名	助教	補助額	200 （B）千円
	氏名	齊藤 巧泰	氏名（英語）	Kodai Saito		

研究課題（日本語）

二酸化炭素の固定化と脱離を駆使する結合形成反応

研究課題（英訳）

Development of bond forming reaction based on sequential fixation and elimination of carbon dioxide

１．研究成果実績の概要

二酸化炭素の固定化と脱離を連動した新たな反応開発を目的として研究を行った。アリルプロパルギルアルコールに対し、銀触媒と塩基共存下にて、二酸化炭素加圧下で反応を実施すると、二酸化炭素の固定化とアルキン部位への分子内環化反応が連続的に進行し、環状エノール炭酸エステルが収率良く生成した。この反応後に塩基を除去した後に、触媒量のルイス酸を作用させると脱炭酸反応が進行するとともにナザロフ環化反応が進行し、多置換 2-シクロペンテノン誘導体が立体選択的に、かつ収率良く生成することを見出した。本手法の特長は、従来のナザロフ環化反応で大きな課題とされていた立体選択性と触媒化の二点を共に克服できた点にある。これは環状エノール炭酸エステルから脱炭酸が容易に進行し、双性イオン中間体を生じるため、速やかな結合形成が起きるためであると考察される。この結果は、Angewandte Chemie International Edition に掲載された。そこで、この高速結合形成を利用することで、本手法を不斉合成へ展開できるかについても検討した。すなわち、光学活性なアリルプロパルギルアルコールを化学合成・光学活性カラムによる分取により調製し、上記と同様の条件下にて二酸化炭素の固定化を行い、光学活性な環状エノール炭酸エステルを合成し、ルイス酸触媒を作用させた。その結果、不斉転写を伴うナザロフ環化反応が進行した。興味深いことに、この不斉転写率は用いる触媒に大きく依存することが分かった。特に反応中に配位能のある対アニオンを生じないホウ素ルイス酸を芳香族溶媒中で作用させることが、高い不斉転写率を引き出すために極めて重要であった。現在は、この不斉転写反応に関して、基質一般性の調査を行っている。

２．研究成果実績の概要（英訳）

Research was conducted with the aim of developing new reactions based on sequential fixation and elimination of carbon dioxide. When an allylpropargyl alcohol was treated with carbon dioxide (2 MPa pressure) in the presence of a catalytic amount of silver salt and a base, sequential fixation of carbon dioxide and intramolecular cyclization reaction with the alkyne moiety occurred to afford the corresponding cyclic enol carbonate in high yield. When the cyclic enol carbonate was employed for the reaction with a catalytic amount of Lewis acid, efficient decarboxylation occurred and successive Nazarov cyclization proceeded to give the corresponding 2-cyclopentenones in high yield with excellent stereoselectivity. This result was published in Angewandte Chemie International Edition.
We also investigated whether this method can be applied for asymmetric synthesis. An optically active allylpropargyl alcohol was prepared, and carbon dioxide was successfully fixed under the same conditions to give the optically active cyclic enol carbonate. When the carbonate was treated with Lewis acid catalyst, chiral 2-cyclopentenone was obtained in high chirality transfer. Currently, we investigate substrate scope of this chirality transfer reaction.

３．本研究課題に関する発表

発表者氏名（著者・講演者）	発表課題名（著書名・演題）	発表学術誌名（著書発行所・講演学会）	学術誌発行年月（著書発行年月・講演年月）
Keiichi Komatsuki, Yuta Sadamitsu, Kohei Sekina, Kodai Saito, Tohru Yamada	Stereospecific Decarboxylative Nazarov Cyclization Mediated by Carbon Dioxide for the Preparation of Highly Substituted 2-Cyclopentenones	Angewandte Chemie International Edition	2017