

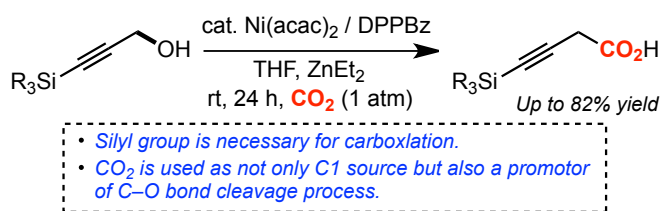
ニッケル触媒を用いた二酸化炭素によるプロパルギルアルコールの直接的カルボキシル化反応

(長崎大院工¹・長崎大環境保全セ²) ○山平 達也¹・小野寺 玄¹・福田 勉²・木村 正成¹
 Ni-Catalyzed Direct Carboxylation of Propargylic Alcohols with Carbon Dioxide (¹*Graduate School of Engineering, Nagasaki University*, ²*Environmental Protection Center, Nagasaki University*) ○Tatsuya Yamahira¹, Gen Onodera¹, Tsutomu Fukuda², Masanari Kimura¹

C–C bond formation in the presence of transition-metal catalyst and organometallic reagents is one of the most important strategies for efficient and precise organic synthesis. We have developed a wide variety of synthetic methods utilizing umpolung of π -allylpalladium and propargylpalladium complexes by diethylzinc and triethylborane so far. Previously, we have reported the Pd-catalyzed coupling reactions with propargyl benzoates with benzaldehyde to form homopropargyl alcohols along with allenic alcohols via umpolung of propargylpalladium by diethylzinc. In this research, we could achieve the Ni-catalyzed direct carboxylation of propargylic alcohols with CO₂ to form 3-butynoic acid derivatives. In this case, CO₂ behaved as not only a C1 source but also a promotor of the C–O bond cleavage process.

Keywords : Ni-Catalyst; Diethylzinc; Carbon Dioxide; C–O Bond Cleavage; Propargylic Alcohol

遷移金属触媒及び有機金属試薬の相乗効果を活用したC–C結合形成反応の開発は、高効率かつ精密な有機合成反応を展開する上で極めて重要な研究領域である。当研究室では、遷移金属触媒及び有機金属種による極性転換を活用した多彩な有機合成反応を開発しており^{1,2}、これまでにPd触媒及び有機亜鉛によるプロパルギルアルコール誘導体とカルボニル化合物のカップリング反応を報告している³。さらに近年では、極性転換を活用したアリルアルコールに対する直接的二酸化炭素固定化反応が報告された⁴。そこで今回、ハロゲン化物やエステルに活性化することなくプロパルギルアルコールを基質として用い、二酸化炭素による直接的なカルボキシル化反応に着手した (Scheme 1)。Ni/DPPBz を触媒に用い、ジエチル亜鉛共存下、CO₂ 雰囲気下でアルキン末端炭素上にシリル基を導入したプロパルギルアルコールを作用させると、カルボキシル化反応が進行することを見出した。本反応ではCO₂は一炭素源としてだけでなく、基質のC–O結合切断反応過程のプロモーターとして働くことがわかった。本発表ではその詳細について述べる。



Scheme 1. Ni-Catalyzed Direct Carboxylation of Propargylic Alcohols with CO₂.

(1) M. Kimura, M. Futamata, K. Shibata, Y. Tamaru, *Chem. Commun.* **2003**, 2, 234-235; (2) M. Kimura, M. Shimizu, S. Tanaka, Y. Tamaru, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 3709-3718; (3) Y. Tamaru, S. Goto, A. Tanaka, M. Shimizu, M. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 878-880; (4) T. Mita, Y. Higuchi, Y. Sato, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 16391-16394.