カチオン性へテロ芳香環が置換したエステルの特異な反応性解明

(千葉工大院工)○佐久間 正彬・早川 峻輔・原口 亮介

Unveiling the Unique Reactivity of Carbonyl Groups Attached to a Cationic Heteroaromatic Ring (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) OMasaaki Sakuma, Shunsuke Hayakawa, Ryosuke Haraguchi

The carbonyl group is one of the most fundamental functional groups in organic chemistry. Its reactivity toward nucleophiles and reductants has been extensively studied by both experimental and computation studies, leading to the development of a wide variety of reactions. Herein, we discovered the unique reactivity of the carbonyl groups attached to a cationic heteroaromatic ring, which cannot be observed for neutral carbonyl compounds. It was found that the amidation reaction of esters bearing a cationic heteroaromatic ring with an aliphatic amine proceeded quantitatively even at -50 °C. Moreover, the reduction of the ester with sodium borohydride was completed at -100 °C within 1 min.

Keywords: Cationic Heteroaromatic Ring; Carbonyl Group; Amidation; Reduction

カルボニル基は、有機化学において最も基本的な官能基の一つである¹⁾。これまでに、求核剤や還元剤などに対する反応性が実験および計算化学によって研究されており、カルボニル基の多様な変換反応が報告されている。今回我々は、カルボニル炭素にカチオン性へテロ芳香環を有するエステルが、中性のエステルには見られない特異な反応性を示すことを見出した。具体的には、カチオン性へテロ芳香環が置換したエステルと脂肪族アミンとの反応が、極低温下(-50°C)でも定量的に進行することを見出した。また、水素化ホウ素ナトリウムによるエステルの還元反応においては、-100°Cかつ1分で反応が完了した。

Unique Reactivity of Cationic Esters

1) in Modern Carbonyl Chemistry, ed. by J. Otera, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.