

触媒的不斉ナザロフ環化反応に対するマイクロ波特異効果の検証

(慶大理工¹・北教大旭川^{1,2})

○福澄 潤一郎¹・久保田 悠介¹・齊藤 巧泰^{1,2}・山田 徹¹

Microwave-specific Enhancement of Catalytic Asymmetric Nazarov Cyclization (¹*Department of Chemistry, Keio University*, ^{1,2}*Faculty of Education, Asahikawa Campus, Hokkaido University of Education*)

○Junichiro Fukuzumi,¹ Yusuke Kubota,¹ Kodai Saito,^{1,2} Tohru Yamada¹

The acceleration effect of microwaves on organic synthesis reactions has been considered to be thermal effect due to rapid heating from the inside, but phenomena have been reported that cannot be explained by the effect, and have been discussed as non-thermal or specific effect. Our research group has reported the reaction acceleration effect by microwave irradiation to maintain enantioselectivity. According to the van't Hoff equation, same enantioselectivity ensures the same reaction temperature as long as the reaction goes through the same reaction pathway, and reaction acceleration with maintaining enantioselectivity implies microwave-specific effects. We examined the microwave specific-effect in the catalytic asymmetric Nazarov cyclization by Microwave irradiation. As a result, we observe reaction acceleration with and without microwave irradiation while maintaining enantioselectivity, and this result indicates the existence of microwave-specific effect.

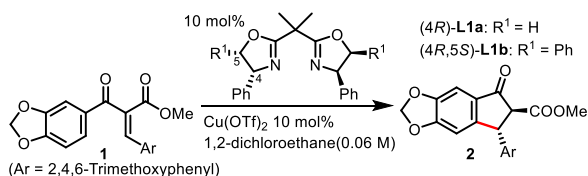
Keywords : Microwave-specific Effect; Asymmetric Synthesis; Reaction Acceleration; Enantioselectivity

有機合成に対するマイクロ波による加速効果は、反応内部の迅速加熱による熱的効果だと考えられてきたが、そのみでは説明できない現象も報告されており、非熱的効果または特異効果として議論されてきた^{1a-c)}。我々の研究グループはマイクロ波照射によるエナンチオ選択性を維持する反応加速効果を報告してきた²⁾。van't Hoff の式により、同一の反応経路において同一

のエナンチオ選択性は同一の反応温度が保証するため、選択性を維持した反応加速は特異効果の存在を示唆する。

マイクロ波特異効果の検証として触媒的不斉ナザロフ環化反応に対するマイクロ波照射実験を行った。その結果、マイクロ波照射の有無によるエナンチオ選択性の変化なしに反応加速効果が観測されることからマイクロ波特異効果の存在が示される結果が得られた³⁾(Table 1)。

Table 1. Asymmetric Nazarov Cyclization



Entry	Ligand	Conditions	Temp. / °C	Time / hrs	2 / %	1 / %	ee(2) / %
1	L1a	Heat block	55(55.4±0.5)	20	76	18	36
2	L1a	Microwave	55(55.0±0.0)	18	96	2	36
3	L1b	Heat block	55(55.4±0.6)	18	74	25	43
4	L1b	Microwave	55(55.0±0.0)	18	91	8	43

- 1) a) C. O. Kappe, B. Pieber, D. Dallinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1088. b) G. B. Dudley, A. E. Stiegman, M. R. Rosana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7918. c) C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7924.
- 2) Y. Kubota, T. Kawanori, T. Sawada, K. Saito, T. Yamada, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 144.
- 3) Y. Kubota, J. Fukuzumi, K. Saito, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1730.