

所属・資格 化学科・助教

申請者氏名 辻 裕章

研究課題		内部アセチレンを有するプロパルギルエステルの触媒的不斉プロパルギル位置換反応の開発
報告の概要	研究目的 および 研究概要	触媒的不斉プロパルギル位置換反応は、プロパルギル位に不斉炭素中心を構築する手法の一つとして近年注目され、盛んに研究が実施されている。キラルルテニウムおよび銅錯体は、末端アセチレンを有するプロパルギルアルコールおよびその誘導体のプロパルギル位置換反応において、優れた不斉触媒として機能する。しかしながら、ルテニウムおよび銅触媒系では、末端アセチレン部位が金属アレニリデン中間体の形成に必須である。そのため、内部アセチレンを有するプロパルギルアルコールおよびその誘導体は本反応への適用が困難であり、その研究の達成度は末端アセチレンを有するプロパルギルアルコールおよびその誘導体を用いた反応と比べてはるかに物足りない。本研究では内部アセチレンを有するプロパルギルアルコールおよびその誘導体の触媒的不斉プロパルギル位置換反応の開発を行った。
	研究の結果	プロパルギル位アルコール誘導体の触媒的不斉プロパルギル位アミノ化反応は、光学活性プロパルギル位アミンを合成する優れた手法の一つであり、これまでに不斉銅触媒系の開発が活発に行われてきた。しかしながら、不斉銅触媒系には、末端アルキンに有する反応基質が必須であり、内部アルキンを有するプロパルギルアルコール誘導体の適用は困難であった。今回我々は、ニッケル/SEGPPOS 触媒が内部アルキンを有するプロパルギルカーボネートのN-メチルアニリン誘導体による不斉プロパルギル位アミノ化反応を促進することを見出し、対応する光学活性プロパルギルアミンを高エナンチオ選択的に与えることを見出した。本触媒系は、様々な内部アルキンを有するプロパルギルカーボネートおよびN-メチルアニリン誘導体に適用可能であり、目的のプロパルギルアミンを高エナンチオ選択的に与えた。また、予備的な反応機構解析実験の結果は、本触媒反応機構へのアレニルニッケル中間体のプロパルギルカチオンを経由したラセミ化工程の関与を示唆した。
	研究の考察・反省	今回我々が確立した触媒系は、これまでの不斉銅触媒系では達成困難であった、内部アルキンを有する光学活プロパルギルアミンを合成する新しい手法を提供するものである。本手法は、様々な内部アルキンを有するプロパルギルカーボネートおよびN-メチルアニリン誘導体へと適用可能であるが、アルキル基を有するプロパルギルカーボネートやアニリン類およびアルキルアミン類を用いた反応への展開が不十分である。今後、本反応の基質一般性および反応機構の解明に取り組む予定である。また、本触媒系を不斉プロパルギル位アミノ化反応以外の有機合成反応へと展開してゆきたい。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	※ この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。 研究発表 1. 第 65 回有機金属化学討論会、内部アルキンを有するプロパルギルアルコール誘導体の触媒的不斉プロパルギル位アミノ化反応, P3-28, 2018 年 9 月 21 日, 京都 2. 第 14 回国際有機化学京都会議 (IKCOC-14), Nickel-Catalyzed Asymmetric Propargylic Amination of Propargylic Carbonates Bearing an Internal Alkyne Group, PA(C)-35, 2018 年 11 月 13 日, 京都 3. 第 95 回日本化学会春季年会, 内部アルキンを有するプロパルギルカーボネートの Ni 触媒不斉プロパルギル位アミノ化反応, 2H5-46, 2019 年 3 月 17 日, 神戸	
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	研究成果物 Nickel-Catalyzed Asymmetric Propargylic Amination of Propargylic Carbonates Bearing an Internal Alkyne Group, <i>Organic Letters</i> , 2018, 20, 5448–5451, 2018 年 8 月 24 日, American Chemical Society	