

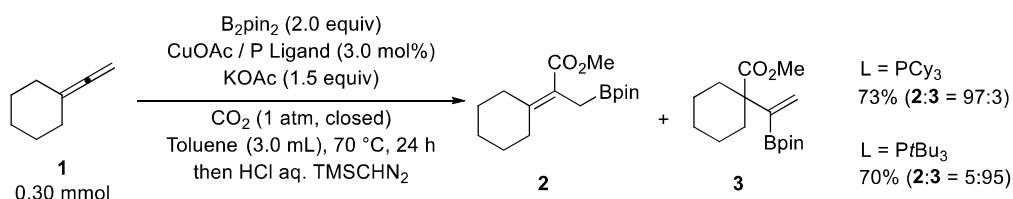
銅触媒による二酸化炭素を用いた 1,2-ジエンのボラカルボキシ化反応
Cu-Catalyzed Boracarboxylation of 1,2-Dienes Using Carbon Dioxide and
Bis(pinacolato)diboron

京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 藤原 哲晶

研究成果概要

二酸化炭素 (CO_2) を炭素源とする触媒的なカルボキシ化反応の開発は、有機合成のみならず環境問題解決の一助となる可能性があることから重要な研究主題の1つである。本研究では、銅触媒とジボロンを用いた CO_2 を炭素源とする 1,2-ジエンのボラカルボキシ化反応の開発と DFT 計算による反応機構の解析を進めた。

1,2-ジエンとしてビニリデンシクロヘキサン (**1**) を用いるモデル反応において、ホウ素源としてビスピナコラートジボロン (B_2pin_2)、触媒として酢酸銅とリン配位子、塩基として酢酸カリウム の共存下、トルエン溶媒中、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下、70 °C で反応を実施した。反応終了後、生成したカルボン酸をメチルエステルに誘導し、ガスクロマトグラフィーにより分析した (スキーム 1)。本反応では、ホウ素官能基を有する α,β -不飽和カルボン酸メチル (**2**) と β,γ -不飽和カルボン酸メチル (**3**) との混合物が得られる。このとき、用いる配位子によって位置選択性がほぼ完全に制御できることが分かった。 PCy_3 を用いると 97% の選択性で **2** が得られた。一方、 PtBu_3 を用いると選択性が逆転し、総収率 70% かつ選択性 95% で末端アルケン部位を有する **3** が主生成物として得られた。



Scheme 1. Cu-catalyzed boracarboxylation of a 1,2-diene (**1**)

本反応は、1,2-ジエンに対するボリル銅化学種の付加反応の段階で位置選択性が決まっていると考えられる。詳細な反応機構を解析するため DFT 計算を実施した。 PCy_3 を配位子とする系において、主生成物を与える付加段階では 5.6 kcal/mol の活性化障壁があるのに対し、副生成物を与える経路では 11.3 kcal/mol の活性化エネルギーを要することが明らかになった。これは、スキーム 1 に示した実験結果と矛盾しない。現在、配位子として PtBu_3 を用いた反応における経路探索を進めており、引き続き配位子による位置選択性発現の要因を調査していく計画である。