

二酸化炭素を用いたコバルト触媒による 酢酸プロパルギル類のカルボキシル化反応

藤原 哲 晶*

Cobalt-Catalyzed Carboxylation of Propargyl Acetes Employing Carbon Dioxide

Tetsuaki Fujihara*

The cobalt-catalyzed carboxylation of propargyl acetates was developed. The reactions proceeded under CO₂ (1 atm) at room temperature with manganese powder as a reducing reagent. Various propargyl acetates especially bearing trimethylsilyl group on terminal alkyne carbon were converted to the corresponding carboxylic acids in good to high yields with perfect regioselectivity.

1. 緒言

炭化水素の最終形態である二酸化炭素を有機資源へと再生する物質変換法の開発は、二酸化炭素の排出削減や隔離技術の開発と並び、今後の人類社会の発展に大きく寄与する重要な研究課題の1つである。しかし、熱力学的に安定な化合物である二酸化炭素は反応性が乏しく、効率的変換を実現するのは容易ではない。我々は遷移金属錯体を触媒として利用し二酸化炭素の活性化と炭素-炭素結合形成を經由しカルボン酸誘導体を得る反応の開発に着目した⁽¹⁾。入手が容易な有機化合物から有用なカルボン酸誘導体が合成可能になれば、カルボン酸やエステル類の新たな合成法として魅力的である。これまでに、我々は二酸化炭素を炭素源とする塩化アリール類のカルボキシル化反応が、ニッケル触媒と還元剤としてマンガンを用いたときに効率良く進行することを見出している⁽²⁾。本研究では、コバルト触媒と還元剤としてマンガンを用いたとき、酢酸プロパルギルのカルボキシル化反応が、常温・常圧の二酸化炭素雰囲気下で効率良く進行することを見出した。

2. コバルト触媒を用いた酢酸プロパルギルのカルボキシル化反応

基質としてプロパルギルエステル **1a** を用いて反応条件の最適化を行った。触媒として CoI₂(phen) (phen = 1,10-フェナントリン), 還元剤として粉末マンガンを用い、DMA 中室温で 20 時間反応させたところ、メチルエステル化処理ののちガスクロマトグラフィー分析において目的物のメチルエステル体 **2a-Me** が収率 83% で得られた (表 1, エントリー 1)。またシリカゲルカラムを用いカルボン酸として単離した場合の収率は 82% であった。触媒金属としてニッケルを用いた場合には収率は著しく低下した (エントリー 2)。最適条件からコバルト触媒を除くと反応は進行しない (エントリー 3)。また、還元剤であるマンガンを除いてもカルボキシル化反応は全く進行しない (エントリー 4)。これらの結果は、コバルト触媒ならびにマンガンは本反応に必須の要素であることを示している。配位子として 2,2'-ビピリジンを用いた場合には

表 1. カルボキシル化反応の最適条件探索^a

Entry	Catalyst System:	Conversion of 1a (%) ^b	Yield of 2a-Me (%) ^b
1	Standard condition	quant	83 (82) ^c
2	NiBr ₂ (bpy) in place of CoI ₂ (phen)	73	25
3	Without CoI ₂ (phen)	4	0
4	Without Mn powder	0	0
5	Without CO ₂	36	-
6	CoI ₂ (bpy) in place of CoI ₂ (phen)	quant	76
7	CoI ₂ (PPh ₃) ₂ in place of CoI ₂ (phen)	31	23
8	Zn in place of Mn	67	41
9	Mg in place of Mn	78	57

^a Reaction conditions: **1a** (0.50 mmol), CoI₂(phen) (0.025 mmol, 5.0 mol %), Mn powder (1.5 mmol, 3.0 equiv), in DMA (0.5 mL), at room temperature for 20 h. ^b Determined by GC. ^c Isolated yield of **2a**.

2014年3月13日 受理

* 豊田理研スカラー (京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻)

収率がわずかに低下した (エントリー 6). リン配位子を用いた場合は低収率にとどまった (エントリー 7). マンガンに代えて他の単体金属を検討したが中程度の収率でしか目的物は得られなかった (エントリー 8, 9).

得られた最適条件を用いて基質適用範囲の検討を行った. エステル基, クロロ基のような官能基を損なうことなくカルボキシ化反応は進行した (図 1, **2b,c**). また 3 級プロパルギルエステルを基質とした場合には触媒として $\text{CoI}_2(\text{bpy})$ を用いることで目的物が良好な収率で得られた (**2d,e**). さらにアルキン上の置換基が *t*-ブチル基などかさ高い置換基であればカルボキシ化が進行することも分かった (**2f,g**). しかしシクロヘキシル基やブチル基を置換基として有する基質では対応するカルボン酸がほとんど得られなかった.

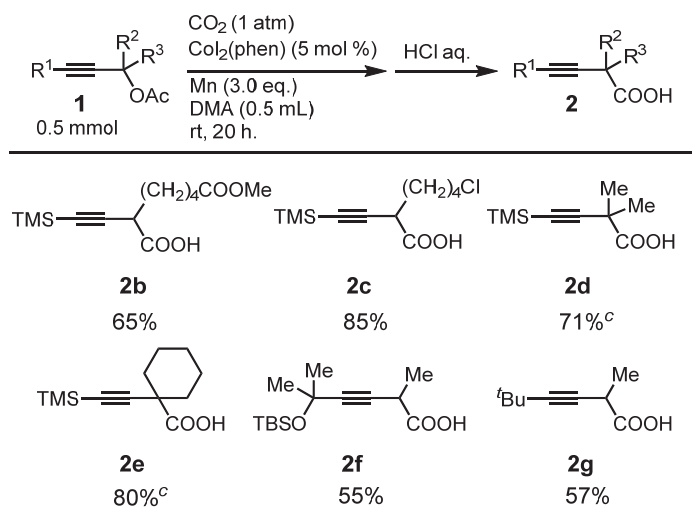
現在推定している反応機構を図 2 に示す. 2 価のコバルト触媒前駆体はマンガンによって 1 価へと還元され, その化学種に対してプロパルギルエステルが酸化的付加することで 3 価のプロパルギルコバルト種が生じる (ステップ a). 続いて, マンガンによる 1 電子還元によってより求核力の高い 2 価のコバルト種が生成し (ステップ b), その炭素 - コバルト結合に二酸化炭素が挿入することでコバルトカルボキシラートが得られる (ステップ c). 最後にマンガンによる 1 電子還元によってカルボン酸のマンガン塩が生じ, 1 価のコバルト種が再生することで触媒サイクルが完結する (ステップ d). この反応において鍵となるのは, マンガンによる 1 電子還元⁽²⁾により求核種である 2 価のコバルト中間体が生成する点である.

3. まとめ

本研究では, コバルト触媒と還元剤としてマンガンを用いることにより, 酢酸プロパルギル類のカルボキシ化反応が常温・常圧の二酸化炭素雰囲気下で進行することを見出した. 反応の鍵はマンガンによる触媒中間体の 1 電子還元過程であり, これによりコバルトの電子密度が向上し, 二酸化炭素と反応しうる求核性が付与されていると考えている.

REFERENCES

- (1) "Carbon Dioxide as a Carbon Source in Organic Transformation: Carbon-Carbon Bond Forming Reactions by Transition-Metal Catalysis"
Y. Tsuji, T. Fujihara, *Chem. Commun.*, **48**, 9956-9964 (2012)
- (2) "Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl and Vinyl Chlorides Employing Carbon Dioxide"
T. Fujihara, K. Nogi, T. Xu, J. Terao, Y. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9106-9109 (2012).



^a Reaction conditions; **1** (0.50 mmol), $\text{CoI}_2(\text{phen})$ (0.025 mmol, 5.0 mol %), Mn powder (1.5 mmol, 3.0 equiv), in DMA (0.5 mL), at room temperature for 20 h. ^b Isolated yield of **2**. ^c $\text{CoI}_2(\text{bpy})$ (0.025 mmol, 5.0 mol %)

図 1. 基質適用範囲^{a,b}

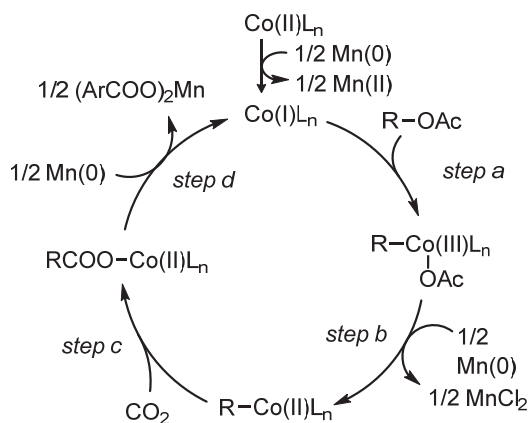


図 2. 推定反応機構