

## アルキンに対する酸素求核剤の付加反応を高度に促進する酸-塩基協働触媒の開発

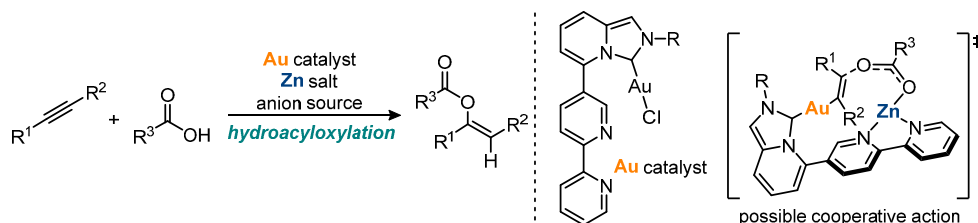
(京大院理) ○東田 皓介

Development of Cooperative Catalysis for Nucleophilic Addition of *O*-nucleophiles to Alkynes  
(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Kosuke Higashida

Nucleophilic addition of *O*-nucleophiles to alkynes is one of the most straightforward method to prepare vinyl ether derivatives, valuable intermediates in organic synthesis. Soft Lewis acids such as silver and gold serve as efficient catalysts for the nucleophilic addition due to high affinity for the alkyne  $\pi$ -system. However, promoting nucleophilic addition with poorly reactive *O*-nucleophiles, such as carboxylic acids, is challenging for simple  $\pi$ -acid catalysts. In this report, I introduce acid-base cooperative catalysis, including silver-organic base<sup>1</sup> and gold-zinc catalysts (Figure 1),<sup>2-4</sup> which not only activates alkyne moiety as a  $\pi$ -acid but also enhances the reactivity of *O*-nucleophile through deprotonation. These cooperative systems enable effective nucleophilic addition of carboxylic acids to alkynes, producing enol esters in high yield.

**Keywords :** Cooperative Catalysis; Gold Catalyst; Alkyne; Hydroacyloxylation

アルキンに対する酸素求核剤の触媒的付加反応は合成化学において利用価値が高いビニルエーテル類を与える最も直接的手法であるが、単純な  $\pi$  酸を触媒とするだけでは反応性に乏しいカルボン酸に代表される酸素求核剤を用いた付加反応を円滑に触媒することが困難である。 $\pi$  酸によるアルキンの活性化と同時に塩基による求核剤の脱プロトンを経た活性化を同時に行う酸-塩基協働触媒を設計することができれば、本課題の解決が可能となる。本発表では、始めに銀と有機塩基を組み合わせた協働作用触媒による分子内ヒドロアシルオキシ化反応<sup>1)</sup>について述べると共に、有機塩基を塩基点として利用した酸-塩基触媒の問題点について論じる。さらに、本問題点を解決した金と塩基性亜鉛塩を組み合わせた酸-塩基協働触媒による分子間ヒドロアシルオキシ化及び7員環ラク톤を与える分子内ヒドロアシルオキシ化について紹介する (Figure 1)<sup>2-4)</sup>。これらの酸-塩基協働触媒を紹介する中で、コントロール実験や量子化学計算の結果を交えた触媒の設計方法についても論じる。



**Figure 1.** Nucleophilic addition of carboxylic acids to alkynes with Au-Zn cooperative catalysis.

- 1) Rawat, V. K.; Higashida, K.; Sawamura, M. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1631-1637.
- 2) Rawat, V. K.; Higashida, K.; Sawamura, M. *ACS Catal.* **2022**, 12, 8325-8330.
- 3) Sato, M.; Rawat, V. K.; Higashida, K.; Sawamura, M. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301917.
- 4) Sakurada, A.; Sato, M.; Higashida, K.; Sawamura, M. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 2507-2513.