

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	コバルト触媒を用いた脱ホルミル化を伴うヒドロペルオキシドの合成、及び白金含有カルボニルイリドを鍵活性種とする多環性骨格構築法
Title(English)	
著者(和文)	渡辺英一
Author(English)	Eiichi Watanabe
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9254号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,草間 博之,鈴木 啓介,後藤 敬,江口 正
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9254号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学	専攻	申請学位(専攻分野)：	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学籍番号：			指導教員(主)：	岩澤	伸治
Student ID Number			Academic Advisor(main)		
学生氏名：	渡辺 英一		指導教員(副)：	草間	博之
Student's Name			Academic Advisor(sub)		

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「コバルト触媒を用いた脱ホルミル化を伴うヒドロペルオキシドの合成、及び白金含有カルボニルイリドを鍵活性種とする多環性骨格構築法」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、アルデヒドからの脱カルボニルを利用したアルキルラジカルが発生法に関する研究と、酵素を用いたアルデヒドの脱ホルミル化によるアルキルラジカル生成についての研究を概説した。脱カルボニルを伴うアルキルラジカル生成反応では、中間体として生じるアシルラジカル反応性が問題となり、その利用は還元反応に限られていること、一方、アルデヒドの脱ホルミル化は生化学的、錯体化学的研究例が中心であり、合成反応としての利用はほとんど存在しないことを指摘し、この脱ホルミル化に基づいてアルデヒドから直接的にアルキルラジカルを発生させる一般的な手法を開発する意義について述べた。また、古典的なカルボニルイリドの発生法とそれらを利用した七員環縮環骨格の構築法についても概説し、従来法では反応に用いることのできるイリド前駆体が限定され、その取り扱いに問題があることを示し、入手容易なアルキン側鎖を持つ環状ケトンから一挙に七員環縮環化合物を合成する方法論を開発する意義について述べた。

「第一章 コバルト-サレン触媒を用いたアルデヒドからの脱ホルミル化を伴うヒドロペルオキシドの合成」では、まず第一節において、適切な金属錯体を用いてアルデヒドの脱ホルミル化反応を行い、直接的なアルキルラジカル生成を目指した検討について述べた。種々の条件検討を行った結果、アルデヒドに対し、触媒量のコバルト-サレン錯体を、過酸化水素存在下、アセトニトリル中、 -20°C で作用させることで、脱ホルミル化の進行したヒドロペルオキシドが良好な収率で得られることを見出した。さらに、本反応は基質一般性良く進行し、様々なアルデヒドから対応するヒドロペルオキシドを良好な収率で与えることを明らかにした。脱ホルミル化により得られる生成物は、基本的にアルケンやケトンであるのに対し、本反応ではヒドロペルオキシドが得られる点で非常に興味深い。さらに本反応は、官能基許容性も広く、良好な収率で生成物を与えるため、有用なヒドロペルオキシド合成法である。

第二節では、本反応の反応機構についての考察を行った。まず、最適条件下の反応をプロトン NMR により直接観測したところ、生成物であるヒドロペルオキシドとほぼ同量のギ酸の生成が確認された。この結果は本反応が脱カルボニルではなく、脱ホルミル化を経て進行していることを強く示す結果である。続いて、脱ホルミル化の段階に関する知見を得るべく、分子内に電子不足アルケン部位を有するアルデヒドを用いて反応を行った結果、脱ホルミル化により生じたアルキルラジカルが分子内環化反応を起こした五員環化合物が主生成物として得られることを明らかにした。この実験結果は本反応がイオン機構ではなく、ラジカル機構で進行していることを示している。以上の結果から本反応が脱ホルミル化反応により進行し、かつその際アルキルラジカル中間体を經由していることを明らかとした。

「第二章 白金含有カルボニルイリドの[3+2]付加環化反応に基づく多環性骨格構築法」では、分子内にアルキン部位を有する環状ケトン誘導体を基質として用い、触媒量の白金錯体を作用させることで鍵活性種である白金含有カルボニルイリドを発生させ、ビニルエーテルとの[3+2]型の付加環化反応により、橋頭位が酸素官能基化された七員環縮環化合物を一挙に合成する手法の開発について述べた。そして、ビニルエーテル、ならびに白金錯体について詳細な検討を行い、適切な反応条件を選択することで二種類の七員環縮環骨格を選択的に構築できることを明らかにした。本反応は入手容易な環状ケトンに対し、ビニルエーテル存在下、触媒量の白金錯体を作用させるだけで、天然物に広く見られる橋頭位が酸素官能基化された七員環縮環化合物を得ることができるため、合成化学的に非常に有用な反応である。さらに、反応条件を適切に選択することで、二種類の七員環縮環骨格を作り分けることが可能であり、学術的にも興味深い骨格構築法である。

「総括」では、本研究で得られた知見を総括すると共に、本研究の成果及び有用性について述べた。

以上、本研究はコバルト触媒による脱ホルミル化を利用し、アルデヒドから直接的にアルキルラジカルを発生させ、ヒドロペルオキシドを得る反応、ならびに縮環構造を有する白金含有カルボニルイリドの[3+2]付加環化反応により生じるカルベン錯体の反応性を制御し、二種の七員環縮環骨格を構築する方法について述べた。これらの成果は、適切な遷移金属触媒を用いて特定の官能基を選択的に活性化することで、特徴的な分子変換を可能とし、官能基変換反応ならびに骨格形成反応の進展に大きく寄与するものと考えられる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	岩澤 伸治
学生氏名 : Student's Name	渡辺 英一		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	草間 博之

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx. 300 English Words)

The methodologies for the transformation of organic molecules based on selective activation of particular functionality are widely investigated in the field of organic chemistry.

Firstly, I have realized a new method for the generation of alkyl radical species, that is, Cobalt-salen complex-catalyzed oxidative generation of alkyl radical species from aldehydes for the preparation of hydroperoxides via deformylation reaction for the first time. It was found that when an aldehyde was treated with 4 equivalent of 35% aqueous hydrogen peroxide as an oxidant in the presence of a catalytic amount of cobalt-salen complex in acetonitrile at -20 °C, deformylated hydroperoxide was obtained in good yield. Various functionalized aldehydes were employable for this reaction to afford corresponding hydroperoxides in reasonable yield.

Next several experiments were carried out to support the reaction mechanism. Proton-NMR observation of the oxidative deformylation revealed the formation of the predicted amount of formic acid and alkyl hydroperoxide. This result strongly indicates that the reaction proceeds via deformylation through peroxohemiacetal intermediates. Ring-opening reaction of cyclopropyl methyl radical generated from an aldehyde containing cyclopropyl substituent and cyclization reaction of an aldehyde with alkene moiety supported the intermediacy of an alkyl radical in this reaction.

Furthermore, I have developed a facile method for the construction of two kinds of synthetically useful fused seven-membered ring skeletons bearing an oxygen functionality at the angular position. In this approach, two types of bicyclo[5.4.0]undecanes with an angular oxygen functionality were selectively obtained by appropriate choice of the vinyl ether moiety and the platinum catalysts. The reaction of 2-(buta-2-ynyl)cyclohexanone with vinyl ether in the presence of a catalytic amount of mono-cationic platinum catalyst in dichloromethane at room temperature was found to provide a fused carbocycle in high yield. When the ligand on platinum complex was small, such as dimethylphenylphosphine, the other type of cycloaddition product was afforded as a major product in good yield. These types of cycloaddition reaction proceeded with various substrates in good diastereoselectivity.

In conclusion, new transformation reactions via selective activation of particular functionalities are realized. These results would afford new possibilities in the field of synthetic organic chemistry.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).