

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉄試薬による新規な合成反応：エンイノエートへのグリニャール付加とC-H結合のペルオキシ化反応
Title(English)	New Iron-Mediated Synthetic Reactions: Grignard Addition to Enynoates and C-H Bond Peroxygenation
著者(和文)	岩田智史
Author(English)	Satoshi Iwata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9488号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:占部 弘和,秦 猛志,栗原 正明,森 俊明,小林 雄一,松田 知子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9488号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	岩田 智史	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	占部弘和	教授	小林雄一	教授
	審査員	秦 猛志	准教授	松田知子	講師
		栗原正明	教授		
	森 俊明	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「New Iron-Mediated Synthetic Reactions: Grignard Addition to Enynoates and C-H Bond Peroxygation (和訳：鉄試薬による新規な合成反応：エンイノエートへのグリニャール付加と C-H 結合のペルオキシ化反応)」と題し、英文で書かれており、鉄触媒によるグリニャール試薬の 2-アルケン-4-イノエートへの 1,6-付加反応とその生成物であるアレンの利用、鉄試薬による 2-アルケン-4-イノエート、*tert*-アルキルグリニャール試薬、および 1-ブロモ-1-アルキンの 3 成分カップリング反応、さらに鉄触媒によるエーテルの α 位の C-H 結合活性化反応によるペルオキシアセタールおよびオルトエステルの合成について述べたものであり、以下の 5 章より構成されている。

第 1 章「Introduction」では、鉄試薬が有機合成化学において経済性、安全性、および環境調和性という点で他の金属試薬に比べ優れているにもかかわらず、その利用はいまだ限られており、必ずしも十分な検討がなされていないことを指摘している。一方で、新たな鉄触媒の利用例であるアリールグリニャール試薬が 2,4-アルカジエノエートやアミドに 1,6-選択的に付加し *cis*-オレフィンを与える反応が既報され、この生成物が環状化合物合成等に有用であると述べている。そこで本研究では、この反応における 2,4-アルカジエノエートを 2-アルケン-4-イノエートに替えて鉄触媒反応の新たな展開を検討すると同時に、さらに幅広く鉄試薬の新規な利用法を開発することが目的であると述べている。

第 2 章「Iron-Catalyzed Synthesis of Allenes from 2-Alken-4-ynoates and Grignard Reagents」では、鉄触媒存在下でメチルまたはアリールグリニャール試薬が 2-アルケン-4-イノエートに対して 1,6-選択的に付加し、加水分解後にアレンを収率良く与えると述べている。また、付加反応で系内に生成したマグネシオ体は、加水分解の代わりにケトンを作用させることにより、アレンを温存してアルドール型炭素-炭素結合形成反応に利用できることを示している。さらに、この付加反応により 4 置換アレンも合成でき、天然由来のアルカロイド合成の可能性についても言及している。

第 3 章「Iron-Mediated Three-Component Coupling Reaction between 2-Alken-4-ynoates, *tert*-Alkyl Grignard Reagent, and 1-Bromo-1-alkyne」では、2 章の反応で *tert*-アルキルまたは 1-アルキニルグリニャール試薬を用いた場合その付加体は得られないが、*tert*-アルキルグリニャール試薬を 2-アルケン-4-イノエート、1-ブロモ-1-オクチン、および鉄塩の混合物に作用させると、これらの 3 成分カップリング体が得られると述べている。この際、*tert*-アルキル基が収率良く導入されており、またグリニャール試薬は 2 章の反応とは異なり 2-アルケン-4-イノエートの α 位で付加するアンチマイケル付加の形式を取っており、さらにワンポットで 3 成分カップリング体が得られることから、従来にはない形式の炭素骨格構築法として有用であると述べている。一方、この 3 成分カップリング反応は、銅試薬による *tert*-または *sec*-アルキルグリニャール試薬のアンチマイケル付加反応を経ても進行することも明らかにしているが、鉄試薬と銅試薬による反応はその反応経路が全く異なると指摘しており、これらの反応は相補的に用いることができると述べている。

第 4 章「Synthesis of *tert*-Butyl Peroxyacetals from Benzyl, Allyl, or Propargyl Ethers via Iron-Promoted C-H Bond Functionalization」では、鉄触媒存在下でベンジル、アリル、またはプロパルギルエーテルまたはアセタールに対して *tert*-BuO₂H を作用させると、*tert*-BuO₂ 基を取り込んだペルオキシアセタールまたはペルオキシオルトエステルが高収率で得られると述べている。本反応は、他法では入手しにくい有機過酸化物を鉄触媒の利用により簡便に合成する新しい手法であると述べている。

第 5 章「Summary」では、これまで得られた結果をまとめると同時に、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は、鉄試薬を用いることで、新たにグリニャール試薬の 1,6-または α -選択的付加反応、グリニャール試薬の 3 成分カップリング反応、および C-H 結合活性化による官能基の導入反応が行えることを明らかにし、アレンやペルオキシアセタールの簡便な合成を可能にしたほか、鉄試薬の新規な利用法を明らかにした重要な知見であり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分に価値があるものと認められる。