

論文 / 著書情報  
 Article / Book Information

題目(和文)	鉄塩共存下の脂肪族グリニャール試薬による , , , -不飽和エステルまたはアミドへの位置かつ立体選択的共役付加反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	菅野剛志
Author(English)	Goshi Sugano
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11104号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:占部 弘和,秦 猛志,湯浅 英哉,中村 浩之,松田 知子,布施 新一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11104号, Conferred date:2019/3/26, 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

## 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	菅野 剛志		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	占部 弘和	教授	審査員	松田 知子	准教授
	審査員	秦 猛志	准教授		布施 新一郎	准教授
		湯浅 英哉	教授			
		中村 浩之	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「鉄塩共存下の脂肪族グリニャール試薬による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドへの位置かつ立体選択的共役付加反応の開発」と題し、鉄触媒あるいは化学量論量の鉄塩共存下での脂肪族グリニャール試薬による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドへの選択的な共役付加反応の開発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「緒論」では、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物への求核試薬の共役付加反応に対して、さらに共役系を伸延した $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物への同反応では、付加の位置および生成オレフィンの位置と立体化学により多数の異性体が生成する可能性があり、実用的に満足できる選択的な反応について、いまだ報告例が少ないと指摘している。この背景のもと、著者らおよび他のグループによる近年の成果と現状について述べている。さらに、本論文の研究の概略と意義についても述べている。

第 2 章「鉄触媒共存下でのメチルおよびシクロプロピルグリニャール試薬による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドへの位置かつ立体選択的付加反応の開発」では、まず脂肪族グリニャール試薬として最も基本的なメチルグリニャール試薬 ( $\text{MeMgBr}$ ) の共役付加反応の結果を述べている。 $\text{MeMgBr}$  と  $\text{FeCl}_2$  (触媒量) を *tert*-ブチル (2*E*, 4*E*)-2, 4-オクタジエノエートに作用させると、*tert*-ブチル (*Z*)-5-メチル-3-オクテノエート (*Z/E* = 96:4) が位置選択的に収率良く得られると述べている。さらに、 $\text{MeMgBr}$  より長鎖のアルキルグリニャール試薬では目的物が得られなかったが、シクロプロピルグリニャール試薬、 $\text{FeCl}_2$  (触媒量)、および *tert*-ブチル (2*E*, 4*E*)-2, 4-ヘキサジエノエートからは、目的の *tert*-ブチル (*Z*)-5-シクロプロピル-3-ヘキセノエートが単一の異性体で収率良く得られることを明らかにしている。これらの反応は、種々の $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドに適用でき、さらに中間体として生成しているエノラートのアルキル化による、不飽和エステルまたはアミド、グリニャール試薬、およびハロゲン化アルキルの 3 成分カップリング反応も実現している。

第 3 章「鉄-NHC 錯体触媒共存下での脂肪族グリニャール試薬による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドへの位置かつ立体選択的共役付加反応の開発」では、第 2 章で述べたメチルおよびシクロプロピルグリニャール試薬の適用性を、鉄触媒にさらに *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を併用することにより、一般的な脂肪族グリニャール試薬に拡大したことについて述べている。*tert*-ブチル (2*E*, 4*E*)-2, 4-ヘキサジエノエートに、 $\text{FeCl}_2$  (触媒量) と NHC 前駆体 (触媒量) 共存下でデシルグリニャール試薬を反応させると、*tert*-ブチル (*Z*)-5-メチル-3-ペンタデセノエートが単一の異性体として収率良く得られると述べている。基質としてアミドも、またアセタールなどの官能基を有する脂肪族グリニャール試薬も利用可能であることも明らかにしている。共役付加後に中間体として生成しているエノラートは、カルボニル基の $\alpha$ 位アルキル化に利用できると述べている。さらに鉄触媒に *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を添加することにより進行する本反応の反応機構の考察も行っている。

第 4 章「鉄塩とエチルグリニャール試薬による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和アミドまたはエステルの位置かつ立体選択的還元-アルキル化反応の開発」では、鉄塩にホスフィン配位子として用いた場合に、脂肪族グリニャール試薬のアルキル基ではなく、それ由来のヒドリドが $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドに共役付加することについて述べている。 $\text{FeCl}_2$ 、ホスフィン、およびエチルグリニャール試薬を (2*E*, 4*E*)-*N,N*-ジエチル-2, 4-オクタジエンアミドに作用させると、(*Z*)-*N,N*-ジエチル-3-オクテンアミド (*Z/E* = 95:5) が位置選択的に収率良く得られると述べている。本反応は、官能性ジエンの *cis*-オレフィンへの位置かつ立体選択的還元を達成したと同時に、エノラート中間体を利用してカルボニル基の $\alpha$ 位での炭素鎖伸長反応も行え、従来の水素添加による方法に対して合成的利点があると指摘している。さらに鉄塩とホスフィン配位子により進行する本反応の反応機構の考察も行っている。

第 5 章「総括」では、本研究で得られた成果について総括すると同時に、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、 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルまたはアミドへの脂肪族グリニャール試薬の位置かつ立体選択的な共役付加反応を、鉄触媒あるいは化学量論量の鉄塩と配位子を駆使することにより新たな有機合成手法として確立し、新規な *cis* 還元-アルキル化反応や *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子の利用法も明らかにし、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。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。