

研究テーマ (和文) AB	サステナブルな鉄触媒の精密制御による新規合成手法の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Development of New Synthetic Methods by Using Sustainable Iron Catalyst				
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)ハタ	名)タケシ	研究期間 B	2015 ~ 2015 年
	漢字 CB	秦	猛志	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Hata	Takeshi	研究機関名	東京工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	東京工業大学 大学院生命理工学研究科 生体分子機能工学専攻・准教授				
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>本研究は、有機合成化学で多用されているレアメタルをベースメタルである鉄に代替できる触媒反応を見出すこと、鉄特有の新たなタイプの反応も開発し、有機合成化学における鉄触媒利用の新領域を開拓することを目的とした。</p> <p>1) 鉄触媒によるグリニヤール試薬とω-ハロ-$\alpha, \beta, \gamma, \delta$-不飽和カルボニル化合物の付加・環化を経た立体選択的ワンポット環状化合物の合成 申請者のグループでは、鉄塩触媒存在下 ArMgBr の $\alpha, \beta, \gamma, \delta$-不飽和エステルまたはアミドへの 1,6-付加反応において、求電子剤との反応を経て、シスオレフィンを選択的に与えることを見出し、既に報告している (<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2008, 47, 6860-6864)。このシス構造を利用し、側鎖末端にヨード基を導入した基質に上記の反応をおこなうと、中間のエノラートの分子内アルキル化が進行し、シクロヘキセン誘導体が単一の <i>cis</i>-ジ置換体として収率良く得られた。更に、1炭素増炭した側鎖末端にヨード基を導入した基質に上記の反応をおこなうと、同様に分子内アルキル化が進行し、シクロアルカン誘導体が単一の立体異性体として収率良く得られた。</p> <p>2) 鉄触媒存在下ニトロ化合物とグリニヤール試薬の還元的カップリングによるアミン合成 ニトロ化合物とグリニヤール試薬の反応は古くから研究され、最近でもそれらの知見を生かした新反応が報告されているが、低収率や基質適応性の問題も残されている。そこで本研究では、ニトロ化合物とグリニヤール試薬の還元的カップリング反応による実用的なアミン合成の確立を目指した。ニトロ化合物とグリニヤール試薬の還元的カップリング反応において、FeCl_2 と <i>t</i>-BuMgCl から調製した鉄触媒を使用すると、良好な収率で対応するアミンを得ることができた。水素添加などにより還元されやすい官能基がある場合でも、それらを温存したまま目的物が得られた。なお、本研究成果は、第 107 回有機合成化学シンポジウムにて口頭発表をおこなった。</p>					
キーワード FA	鉄触媒	グリニヤール試薬	1,6-付加反応	還元的カップリング	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	なし							
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}	なし							
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

This study was aimed to replace rare metals that were frequently used in synthetic organic chemistry to economical and sustainable iron catalyst and develop new synthetic reactions by using iron catalyst.

1) Iron-catalyzed One-pot Stereoselective Synthesis of Cyclopentanes, Cyclohexanes, or Cyclohexenes from Grignard Reagents and ω -Halo- α - β - γ - δ -unsaturated Esters or Amides

Our group have already reported that an iron-catalyzed 1,6-addition of aryl-Grignard reagents to α - β - γ - δ -unsaturated esters or amides took place in a highly regio- and stereoselective manner to give stereodefined *cis*-4-aryl-2-alkenoates or -amides. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6860-6864). Using this *cis* configuration, we developed that iron-catalyzed stereoselective 1,6-conjugate addition of aryl Grignard reagents to 7-iodo-2,4-heptadienoates or -amides, followed by intramolecular alkylation, afforded *cis*-4-aryl-2-cyclohexene-1-carboxylates or -amides in good yields as single isomers. Similarly, 8- or 9-iodo-2,4-alkadienoates or -amides gave (*E*)-3-(*trans*-2-arylcycloalkyl)-2-propenoates or -amides as single isomers.

2) Iron-Catalyzed Preparation of Amines from Nitro Compounds and Grignard Reagents via Reductive Coupling Reaction

Considering the recent flourishing research on the electrophilic amination to carbanionic species, we were interested in the direct reductive coupling of nitro compounds and Grignard reagents. Though the reaction of nitro compounds with Grignard reagents is known to give various nitrogen compounds, the variation of nitro compounds and Grignard reagents is still limited. We developed that the expansion of scope of these substrates by using an iron catalyst prepared from FeCl₂ and *t*-BuMgCl. The good to high product yields of amines show that not only *prim*-alkyl but also *sec*- or *tert*-alkyl groups can be introduced to both aliphatic and aromatic nitro compounds. Even nitro compounds having a branched alkyl or alkynyl group gave the corresponding amines, without suffering from hydrogenation of the acetylenic bond in the later case.