

公益財団法人 立松財団 御中

様式 2021A1,A2,B

2025 年 9 月 2 日

所属: 三重大学大学院工学研究科

氏名: 溝田 功



2022年度 助成

研究終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	電位依存性チャネル結合増強剤を指向するタンデム型極性転換/カップリング反応の開発
研究の結果	本研究では、α-イミノエステルの極性転換反応に続く初のラジカル反応の開発と、それを土台とした様々な含フッ素α-四級アミノ酸合成、特に、電位依存性チャネル結合増強剤を指向するタンデム反応の確立を目指した。以下に研究の成果を記す。 <u>(1) α-イミノエステルに対する極性転換反応に続くラジカル反応</u> 出発物としてベンゾイルギ酸エステル由来のα-イミノエステルへの極性転換反応後に形成されるエノラート中間体に対し、ラジカル反応条件にて C_4F_9I と反応させることに成功し、含フッ素α-四級アミノエステルを合成することに成功した。さらに、TBSCI を添加しシリルエノラートとすることで、生成物である四級ペルフルオロアルキルアミノエステルの収率を向上させることにも成功した。 <u>(2) β, γ-アルキニル-α-イミノエステルに対する極性転換反応/酸化によるイミニウム塩に対するラジカル付加反応</u> β, γ-アルキニル-α-イミノエステルに対し、Grignard 試薬を作用させ極性転換反応を起こした後に、酸化剤として DDQ と反応させることで系内でイミニウム塩とし、これに対し、各種アルキルラジカルを付加させることで、合成の難しいα-四級アミノエステルを合成することに成功した。特に、嵩高いイソプロピル基や <i>tert</i>-ブチル基でもそれぞれの生成物を合成することに成功し、極性転換反応に続くラジカル付加反応を達成した。 <u>イミノマロネートに対するラジカル極性転換反応の開発</u> イミノマロネートに対し、Blue LED 照射下、Ir 触媒および塩基存在下、ベンゾイルギ酸を反応させることで、初のラジカル極性転換反応が進行することを見出した。また、これまでは導入が不可能とされてきたアシル基を導入することができ、次世代型極性転換反応の基礎を築くことに成功した。
研究発表 (実績)	1) ([PA]-1pm-15) "Synthesis of Quaternary α-Aminoesters Utilizing Umpolung Reaction and Radical Addition of α-Iminoester" The 105th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan, March 26-29, 2025, Kansai University, Osaka, Japan, OToya Kanematsu, Isao Mizota 2) (2P223) "Quaternary Amino Ester Synthesis Utilizing Tandem Umpolung/Radical Addition Reaction of α-Iminoester" 55th Annual Meeting of Union of Chemistry-Related Societies in Chubu Area, Japan, November 2-3, 2024, Nagoya Institute of Technology, Aichi, Japan, ODaichi Sakurai, Isao Mizota 3) (02) "Development of Umpolung Reactions for Imine Analogues: Toward the Synthesis of Bioactive Compounds." The 13th Chemistry Frontier Research Society, October 26-27, 2024, Kyushu University, Japan, OIsao Mizota 4) (FP-9) "Development of Radical Reactions Utilizing the Umpolung Reaction to α-Imino Esters" The 14th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS²EMU 2024), September 18-19, 2024, Mie University, Mie, Japan, ODaichi Sakurai, Isao Mizota 5) (IT-03) "Synthesis of Bioactive Compounds Utilizing Umpolung Reaction of α-Imino Ester Analogues" Frontier Areas in Chemical Technologies-2024 (FACTs-2024), March 22-23, 2024, Alagappa University, India, OIsao Mizota 6) (P5-2vn-15) "Quaternary Amino Ester Synthesis Utilizing Tandem Umpolung/Radical Addition Reaction of α-Iminoester" The 104th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan, March 18-21, 2024, Nihon University, Chiba, Japan, OYuki Ito, Isao Mizota 7) "Development of Nitrogen-containing Compound Synthesis Utilizing Imines and Umpolung" SCHOOL OF ADVANCED SCIENCES, Department of Chemistry, October 5, 2023, Vellore Institute of Technology, India, OIsao Mizota 8) (P4-2am-23) "Development of Radical Reactions Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoesters" The 103th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan, March 22-25, 2023, Tokyo University of Science, Chiba, Japan, ODaichi Sakurai, Mizuki Yamaguchi, Isao Mizota 9) (1P33) "Development of Tandem Umpolung / Radical Reaction for α-Iminoester" 53rd Annual Meeting of Union of Chemistry-Related Societies in Chubu Area, Japan, November 5-6, 2022, Aich Institute of Technology, Aich, Japan (Online), OMizuki Yamaguchi, Isao Mizota 10) (F-17) "SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING α-AMINOESTERS UTILIZING UMPOLUNG REACTION OF α-IMINOESTER" The 12th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS²EMU 2022), September 28-29, 2022, Mie University, Mie, Japan, OMizuki Yamaguchi, Isao Mizota

提出期限: 研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。

年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。