

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Iron-catalyzed Selective Addition of Aryl Grignard Reagents to -Unsaturated Sulfones, Phosphine Oxides, and Phosphonates and Its Synthetic Application
著者(和文)	呉侖澤
Author(English)	OH Yun-Taek
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9299号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:占部 弘和,秦 猛志,小林 雄一,森 俊明,湯浅 英哉,大窪 章寛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9299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)	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		呉 侖澤 (Yun Taek OH)		
論文審査 審査員		氏名		職名		氏名	職名	
	主査	占部 弘和		教授		湯浅 英哉	教授	
	審査員	秦 猛志		准教授	審査員	大窪 章寛	准教授	
		小林 雄一		教授				
		森 俊明		准教授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Iron-catalyzed Selective Addition of Aryl Grignard Reagents to  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Sulfones, Phosphine Oxides, and Phosphonates and Its Synthetic Application (和訳：鉄触媒によるアリールグリニャール試薬の $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和スルホン、ホスフィンオキシド、およびホスホン酸エステルへの選択的付加反応とその合成的利用)」と題し、英文で書かれており、鉄触媒存在下でアリールグリニャール試薬が電子不足性ジエンに位置かつ立体選択的に付加をすることおよびその生成物の合成的利用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、本研究の背景と目的について述べている。電子不足性ジエンに対する求核試薬の付加は、二官能性ビルディングブロックを一挙に与える優れた方法であるが、その位置選択性および生成するオレフィンの立体選択性が同時に高くないと実用性に乏しいと指摘している。一方で、既報の成功例である鉄触媒存在下でアリールグリニャール試薬が $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルやアミドに 1,6-選択的に付加し、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和エステルやアミドを選択的に与える反応では、この生成物が環状化合物合成への有用なビルディングブロックとして利用されていると述べている。これらの事実を踏まえ、本研究では、基質である電子不足性ジエンについて、既報の $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和エステルやアミドから、さらに $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和スルホン、ホスフィンオキシド、およびホスホン酸エステルに適用性を拡張し、さらにその生成物に特徴的な応用利用を確立することが目的であると述べている。

第 2 章「Iron-catalyzed Selective  $\delta$ -Addition of Aryl Grignard Reagents to  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Sulfones and Its Synthetic Application」では、 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和スルホンに対して、鉄触媒存在下でアリールグリニャール試薬が $\delta$ -選択的に付加し、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和スルホンを位置かつ立体選択的に与えると述べている。さらに、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和スルホンは、付加反応で系内に生成しているマグネシオ体あるいは別途 BuLi によるリチオ体を経て、*cis*-オレフィン部位を損なうことなくアルキル化でき、 $\delta$ -アリール- $\alpha,\alpha$ -ジアルキル-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和スルホンを与え、これは  $AlCl_3$  によるアリルスルホンの Friedel-Crafts 型反応により、双環性化合物 1,4,4-トリアルキル-1,4-ジヒドロナフタレン類に導けると述べている。

第 3 章「Iron-catalyzed Selective  $\delta$ -Addition of Aryl Grignard Reagents to  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Phosphine Oxides and Its Synthetic Application」では、 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和ホスフィンオキシドに対して、鉄触媒存在下でアリールグリニャール試薬が $\delta$ -選択的に付加し、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和ホスフィンオキシドを位置かつ立体選択的に与えると述べている。また、付加反応で系内に生成しているマグネシオ体は、*cis*-オレフィン部位を損なうことなくアルキル化でき、 $\delta$ -アリール- $\alpha$ -アルキル-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和ホスフィンオキシドに導ける。さらに、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和ホスフィンオキシドから、BuLi により Wittig 試薬を発生でき、これとアルデヒドとの反応により、1-アリール-(2*Z*,4*E*)-2,4-ジエン類を選択性良く合成出来ると述べている。

第 4 章「Iron-catalyzed Selective  $\delta$ -Addition of Aryl Grignard Reagents to  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Phosphonates and Its Synthetic Application」では、 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和ホスホン酸エステルに対して、鉄触媒存在下でアリールグリニャール試薬が $\delta$ -選択的に付加し、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和ホスホン酸エステルを位置かつ立体選択的に与えると述べている。また、付加反応で系内に生成しているマグネシオ体は、*cis*-オレフィン部位を損なうことなくアルキル化でき、 $\delta$ -アリール- $\alpha$ -アルキル-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和ホスホン酸エステルに導ける。さらに、 $\delta$ -アリール-*cis*- $\beta,\gamma$ -不飽和ホスホン酸エステルから、 $(Me_3Si)_2NNA$  により Wittig 試薬を発生でき、これとアルデヒドとの反応により、1-アリール-(2*Z*,4*E*)-2,4-ジエン類を選択性良く合成出来ると述べている。

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、これまで前例の乏しかった電子不足性ジエンへの位置かつ立体選択的付加反応について、新たに鉄触媒を導入することにより、アリールグリニャール試薬の $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和スルホン、ホスフィンオキシド、およびホスホン酸エステルへの位置かつ立体選択的付加を可能にし、さらに得られた生成物の特徴的な合成的利用を確立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。