

氏 名	いの うえ あつし 井 上 淳
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2229 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Novel Synthetic Reactions with Organomagnesium Reagents (有機マグネシウム反応剤を用いる新規有機合成反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機マグネシウム化合物を用いた新規合成反応の開発を目的として研究したものである。今まであまり用いられてこなかった、Gignard 反応剤を用いたラジカル反応と、マグネシウムアート錯体を用いた反応について検討を行い、有用な反応を見いだしている。本論文は緒論と補遺を含めて7章からなっている。

緒論では有機マグネシウム反応剤の一般的な反応形式などについて概観し、歴史的背景について説明している。さらに本論文で焦点を当てている Grignard 反応剤を用いたラジカル反応やハロゲン—マグネシウム交換反応の開発の背景について述べ、本論文における結論を提示している。

第1章では Gignard 反応剤を用いた β -ヨードアリルアセタール類のラジカル環化反応について述べている。 β -ヨードアリルアセタールに対し THF 中臭化エチルマグネシウムを作用させると、ラジカル環化が進行し5員環生成物が得られることを見いだしている。また、反応を DME 中で行うと環状マグネシウム化合物となり、求電子剤との反応により新たな官能基導入も可能となる。本方法は安価で安全かつ取扱いが容易な反応剤を用いており、従来法に代わる有用な反応である。

第2章では臭化エチルマグネシウム—ヨウ化アルキル混合反応剤を用いたアリールマグネシウム化合物とテトラヒドロフランのカップリング反応について述べている。種々のアリールマグネシウム化合物に対し THF 中臭化エチルマグネシウムとヨウ化アルキルを作用させるとアリール基と THF がカップリングした2-アリールテトラヒドロフランが生成することを見いだしている。反応機構についても議論し、今までにないタイプの反応であることを明らかにしている。

第3章ではマグネシウムアート錯体を用いたハロゲン—マグネシウム交換反応について述べている。種々のハロゲン化アリールやハロゲン化アルケニルに対しマグネシウムアート錯体を作用させるとハロゲン—マグネシウム交換反応が進行し対応するマグネシウム化合物を与える。この反応は低温で速やかに進行するため、種々の官能基を有するアリールマグネシウム化合物を対応するハロゲン化アリールから容易に調製することができる。この反応は広い範囲の基質に適用でき、従来法では困難であった有機マグネシウム化合物の合成を、今まで合成反応にほとんど用いられてこなかったマグネシウムアート錯体を用いることによって可能にしている。

第4章ではマグネシウムアート錯体と *gem*-ジブロモ化合物との反応について述べている。マグネシウムアート錯体とジブロモシクロプロパンやジブロモメチルシランなどの *gem*-ジブロモ化合物との反応において、ハロゲン—マグネシウム交換とそれに続くアルキル基の転位によってアルキル化された新たな有機マグネシウム化合物が生成することを見いだしている。生成した有機マグネシウム化合物を種々の求電子剤で捕捉することにより様々な化合物へと導き、合成上有用な反応であることを明らかにしている。

第5章では四塩化チタンを用いたアリールマグネシウム化合物のホモカップリング反応について述べている。アリールマグネシウム化合物に THF 中、四塩化チタンを作用させるとホモカップリング体であるビアリールが生成することを見いだしている。この方法と第3章で述べているハロゲン—マグネシウム交換反応を用いることで、官能基を有するビアリールを

対応するハロゲン化アリールからワンポットで合成することが可能にしている。

補遺では *vic*-ヨード（メトキシ）アルカンの立体特異的脱離反応に基づく 1-アルケニルエーテルからオレフィンへの変換反応について述べている。1-アルケニルエーテルに対して一塩化ヨウ素を付加させた後有機アルミニウム反応剤を作用させると、立体選択的にトランス体の *vic*-ヨード（メトキシ）アルカンを与えることを見いだしている。このものにアリルシランと四塩化チタンを作用させると *E* 体の、ブチルリチウムを作用させると *Z* 体のオレフィンがそれぞれ生成する。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機マグネシウム反応剤を用いる新規有機合成反応の開発に関する研究成果をまとめたものである。発見から 100 年以上を経た Grignard 反応剤の反応性を見直し、その一電子移動能力を利用した新たな反応をみいだしている。また、今まで合成反応にほとんど用いられてこなかったマグネシウムアート錯体の反応性についても明らかにしている。主な成果は次の通りである。

(1) β -ヨードアリルアセタールに対し THF 中臭化エチルマグネシウムを作用させると、ラジカル環化が進行し 5 員環生成物が得られることを見いだしている。また、反応を DME 中で行うと環状マグネシウム化合物となり、求電子剤との反応により新たな官能基導入も可能となる。本方法は安価で安全かつ取扱いが容易な反応剤を用いており、従来法に代わる有用な反応である。

(2) 種々のアリールマグネシウム化合物に対し THF 中臭化エチルマグネシウムとヨウ化アルキルを作用させるとアリール基と THF がカップリングした 2-アリールテトラヒドロフランが生成することを見いだしている。反応機構についても議論し、今までにないタイプの反応であることを明らかにしている。

(3) マグネシウムアート錯体が種々のハロゲン化アリールやハロゲン化アルケニルのハロゲン—マグネシウム交換反応に対し非常に高い活性を示し、合成上有用な反応剤であることを明らかにしている。この反応は広い範囲の基質に適用でき、従来法では困難であった有機マグネシウム化合物の合成を、マグネシウムアート錯体を用いることによって可能にしている。

(4) マグネシウムアート錯体とジプロモシクロプロパンやジプロモメチルシランなどの *gem*-ジプロモ化合物との反応において、ハロゲン—マグネシウム交換とそれに続くアルキル基の転位によってアルキル化された新たな有機マグネシウム化合物が生成することを見いだしている。

(5) アリールマグネシウム化合物に四塩化チタンを作用させるとホモカップリング体であるピアリールが生成することを見いだしている。この方法により、官能基を有するピアリールを対応するハロゲン化アリールからワンポットで合成することが可能となった。

以上要するに、本論文は有機マグネシウム反応剤を用いた新規有機合成反応についての成果をまとめたものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 15 年 1 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。