

Title	NOVEL USAGE OF INDIUM CATALYST FOR ORGANIC SYNTHESIS WITH ORGANOSILICON OR ORGANOTIN COMPOUNDS
Author(s)	宮井, 孝
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41378
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	宮井孝 ^{たかし}
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 14587 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	NOVEL USAGE OF INDIUM CATALYST FOR ORGANIC SYNTHESIS WITH ORGANOSILICON OR ORGANOTIN COMPOUNDS (インジウム触媒による有機ケイ素および有機スズ化合物を用いた合成反応の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 章夫 (副査) 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 野村 正勝 教授 村井 眞二 教授 井上 佳久 教授 池田 功稔 教授 真嶋 哲朗 教授 坂田 祥光 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、三価インジウム化合物を促進剤とする有機ケイ素および有機スズ化合物を用いた合成反応の開発に関して検討した結果をまとめたもので、同族のホウ素やアルミニウムに比べ検討例の少ない三価インジウム化合物の新しい機能を見いだすことを大きな目的としており、緒論、本論5章、および結論から構成されている。

緒論では、本研究の背景、目的、および意義について述べ、内容の概要を示している。

第1章では、アセトニトリル溶媒が、アリルトリブチルスズおよびアルキニルトリブチルスズと三塩化インジウムとの金属交換を顕著に促進することを見いだしている。得られたインジウム種は、カルボニル化合物に対し高い活性を有することを見いだしている。また溶媒によりインジウムの作用機構を変換できることを示している。

第2章では、三ヨウ化インジウムを触媒に用いることによりカルボニル化合物の触媒的アリル化が捕捉剤を添加することなく進行することを見いだしている。

第3章では、三塩化インジウムとトリブチルスズヒドリドをテトラヒドロフラン溶媒中で金属交換させることにより、これまで知られていなかったジクロロインジウムヒドリドの調製が可能であることを示すとともに、このヒドリドが、カルボニル化合物の還元反応に利用可能であることを明らかにしている。

第4章では、アルデヒドやケトンを実質的還元剤とする芳香族化合物の還元的フリーデル・クラフツアルキル化を検討している。各種インジウム化合物を触媒に、クロロジメチルシランを還元剤に用いることで、従来困難であった、カルボニル化合物を基質とした芳香族のモノアルキル化が選択的に進行することを見いだしている。さらに、ハロケトンやケトエステル、アルコキシケトンなど、分子内に不安定な官能基を持つケトンのカルボニル基選択的な還元的フリーデル・クラフツアルキル化法を提案している。

第5章では、各種インジウム化合物-クロロジメチルシラン還元系を利用した、芳香族ケトンの脱酸素反応を検討し、これまで困難であった還元剤の化学量論化および、促進剤の触媒化を達成している。さらにベンジルアルコール類の脱ヒドロキシル化が可能であることを示している。

結論では、得られた結果およびその意義をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、これまで、合成化学の分野においてあまり顧みられることのなかった三価インジウム化合物の新しい機能およびその利用法を見いだすことを目的とし、有機ケイ素および有機スズ化合物を用いた合成反応における三価インジウム化合物の促進剤としての利用に関して検討した結果をまとめたものであり、その主な成果は以下のとおりである。

- (1) アリルトリブチルスズおよびアルキニルトリブチルスズと三塩化インジウムとの金属交換にアセトニトリルが効果的に作用することを見いだしている。さらに、得られたインジウム種が、カルボニル化合物に対し高い活性を有する試剤であることを明らかにしている。
- (2) 三ヨウ化インジウムを触媒に用いることによりカルボニル化合物の触媒的アリル化が捕捉剤を添加することなく進行することを明らかにしている。
- (3) 三塩化インジウムとトリブチルスズヒドライドをテトラヒドロフラン溶媒中で金属交換させることにより、新規なインジウムヒドライドの調製が可能であることを示すとともに、このヒドライドが、カルボニル化合物に対し高い還元力を有することを示している。
- (4) 各種インジウム化合物を触媒に、クロロジメチルシランを還元剤に用いることで、従来困難であった、カルボニル化合物をアルキル化剤とした芳香族のモノアルキル化が選択的に進行することを見いだしている。さらに、ハロケトンやケトエステル、アルコキシケトンなど、分子内にフリーデル・クラフツアルキル化剤となりえる官能基を持つケトンのカルボニル部位選択的な還元的フリーデル・クラフツアルキル化が可能であることを見いだしている。
- (5) 各種インジウム化合物-クロロジメチルシラン還元系を利用することにより、従来困難であった触媒量の促進剤および化学量論量の還元剤による芳香族ケトンの脱酸素反応を達成している。さらにベンジルアルコール類の脱ヒドロキシ化にも応用可能であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は三価インジウム化合物と有機スズおよび有機ケイ素化合物の相互作用を利用することにより新しい合成手法を提供するとともに、従来用いられることの少なかったインジウム化合物の新しい利用法も確立しており、有機金属化学および有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。