

Title	STUDIES ON GENERATION OF A NOVEL INDIUM HYDRIDE AND ITS SYNTHETIC APPLICATION
Author(s)	井上, 勝喜
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43440
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	井上勝喜
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16982号
学位授与年月日	平成14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	STUDIES ON GENERATION OF A NOVEL INDIUM HYDRIDE AND ITS SYNTHETIC APPLICATION (インジウムヒドリドの生成と合成的利用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 章夫
	(副査) 教授 野村 正勝 教授 村井 眞二 教授 井上 佳久 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 眞嶋 哲朗 教授 坂田 祥光 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文はインジウムヒドリドの生成と、その合成的利用に関する研究の成果をまとめたものである。その構成は、緒言、本論3章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義およびその背景について述べた。特に、インジウムヒドリド種が、同族のアルミニウムやホウ素化合物と比較して、合成的利用がなされていないこと、および還元剤としての利用の可能性について示した。

第1章では、インジウムヒドリドがラジカル性を有することを明らかにし、アルキルハライドやアリアルハライドの脱ハロゲン化を利用した分子内環化反応や分子間カップリング反応について述べた。またこの反応は、ハライドと等量のヒドリド源存在下、触媒量の塩化インジウムを用いても効率よく進行することを示した。ヒドリド源としてスズヒドリド、およびホウ素ヒドリドが使用可能であることを見いだした。

第2章では、インジウムヒドリドのイオニックな還元反応性をあきらかにし、 α, β -不飽和ケトンに対して特異的な官能基選択性を示すことをみいだした。さらにその特性を活かしてアルデヒド共存下での α, β -不飽和ケトンの還元的アルドール反応を開発した。また、この還元的アルドール反応がアルコールや水などの存在下でも進行すること、およびその立体選択性が溶媒により完全に逆転することも示した。

第3章では、インジウムヒドリドの反応性がホスフィンの配位により制御されることを、酸塩化物の還元反応を例にあげて述べた。さらには酸塩化物とアリアルインジウムとのカップリング反応への展開についての結果も示した。

総括では、以上の研究結果を要約し、本研究より見いだされた反応が、インジウムヒドリドの特異性に基づいたものであることを述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文はインジウムヒドリドの生成と、その合成的利用に関する研究について述べている。以下にその要約を示す。

- (1) インジウムヒドリドがラジカル性を有することが明らかにされ、アルキルハライドやアリアルハライドの脱ハロゲン化を利用した分子内環化反応や分子間カップリング反応結果について述べられている。またこの反応が、ハラ

イドと等量のヒドリド源存在下、触媒量の塩化インジウムを用いても効率よく進行することを示し、さらにヒドリド源としてスズヒドリド、およびホウ素ヒドリドが使用可能であることが確認されている。

(2) インジウムヒドリドのイオニックな還元反応性が明らかにされ、 α, β -不飽和ケトンに対して特異的な官能基選択性を示すことについて述べられている。さらにその特性を活かしたアルデヒド共存下での α, β -不飽和ケトンの還元的アルドール反応が開発され、この反応がアルコールや水などの存在下でも進行すること、およびその立体選択性が溶媒により完全に逆転することも示されている。

(3) インジウムヒドリドの反応性がホスフィンの配位により制御されることが、酸塩化物の還元反応例から述べられている。さらには酸塩化物とアリルインジウムとのカップリング反応への展開についての結果も示されている。

以上のように、本論文では、インジウムヒドリドがラジカル性およびイオン性の両方の性質を有し、同族のアルミニウムやホウ素誘導体とは異なった特性を有することが見いだされている。すなわち、インジウムヒドリドは代表的なラジカル還元剤であるトリプチルスズヒドリドに代わり得る試剤として用いられること、またイオニックな反応も進行し、立体選択的なエノンの還元的アルドール反応が達成されること、さらには添加剤の配位により、求核性の向上とルイス酸性度の低下が同時に起こり反応性の制御が可能であることが見いだされており、インジウム特有の性質が明らかにされている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。