Osaka University Knowledge Archive

Title	Development of Novel Reactions Using Indium-Silicon Combined System
Author(s)	大西, 朗之
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44301
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【7】

氏　　名	大西朗之（おおにしよしゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　17794　号
学位授与年月日	平成15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	Development of Novel Reactions Using Indium-Silicon Combined System （インジウム触媒－ケイ素化合物系を用いた新規反応経路の創成）
論文審査委員	（主査） 教　授　馬場　章夫 （副査） 教　授　野村　正勝　　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　真嶋　哲朗 教　授　田中　　稔

論文内容の要旨

第一章　カルボニル炭素への２官能基同時導入

インジウム触媒と有機ケイ素求核剤を組み合わせることにより、カルボニル化合物に２つの官能基を同時に導入できることを見い出した。本系では、中間体であるシリルエーテルの脱シロキシ化により反応が進行するため、従来法では導入が不可能であったヒドリドを１つめの求核剤として用いることができた。

１．脱酸素的アリル化反応

２つめの求核剤としてアリルトリメチルシランを用いることによって、カルボニル炭素に水素とアリル基を同時に導入することが可能であった。このような形式の反応の報告はこれまでに全くなく、新規有機合成経路として注目できる。また、インジウム化合物のみが触媒活性を示し、位置および官能基選択性は極めて高かった。

２．脱酸素的塩素化反応

触媒および溶媒の検討により、クロロジメチルシランから直接カルボニル炭素に水素と塩素を導入できる反応を見い出した。カルボニルの直接塩素化を１段階で可能とした初めての例であり、官能基選択性の高さも明かとした。

第二章　インジウム-クロロシラン間の相互作用の解明

塩化インジウムとクロロトリメチルシランを同時に触媒として用いると、アルデヒドのアリル化が速やかに進行することが分かった。γ位に置換基を有するアリルシランを用いても触媒的に反応が進行する初めての例であり、ここでも官能基選択性が非常に高かった。ここでは、インジウムおよびケイ素ともに単独では全く触媒活性を示さなかった。また、追跡実験およびNMR検討により、ケイ素上の塩素がインジウムに配位することで、ケイ素中心のLewis酸性が向上しているものと予測できた。

第三章　アルコールの一段階求核置換反応

インジウム化合物の高い脱シロキシ化能力とヒドロキシル基耐性を利用することで、一段階での求核置換反応を達成できるのではないかと考え、検討を行った。

その結果、アルコールとヒドロクロロシランをインジウム触媒存在下で反応させると、速やかに脱塩化水素し、ヒドロキシル基を水素に置換できることが明かとなった。全く同じ反応系に、ベンジル（PhCOCOPh）を添加剤として加えると、反応は劇的に変化し、脱水素を伴いながら、ヒドロキシル基を塩素に置換する反応をも達成できた。

これらの反応も、インジウム化合物のみが特異的に触媒活性を示し、他の Lewis 酸触媒では全く進行しない特異的な反応であることがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、触媒にインジウム化合物、求核剤にケイ素化合物を用いることにより新たな形式の反応を達成できることと、両者の相互作用についての検討を行った結果について述べている。以下にその要約を示す。

(1)インジウム触媒と有機ケイ素求核剤を組み合わせることにより、カルボニル化合物に２つの官能基を同時に導入できることを見い出し、カルボニル炭素に水素とアリル基を同時に導入する脱酸素的アリル化反応、および水素と塩素、アリル基と塩素などを同時に導入する脱酸素的塩素化反応の創成が可能であることが示されている。さらに、中間体であるシリルエーテルの反応性を検討することにより、反応機構の解明が行われている。

(2)塩化インジウムとクロロトリメチルシランを同時に触媒として用いると、アリルトリメチルシランによるアルデヒドのアリル化である櫻井－細見反応が速やかに進行することが見い出されている。さらに、γ位に置換基を有するアリルシランを用いた反応、および官能基選択的アリル化反応などに対しても、この複合触媒が効率良く作用することについても示されている。また、本反応における NMR 検討により、ケイ素上の塩素がインジウムに配位することで、ケイ素中心の Lewis 酸性が向上していることについても述べられている。

(3)インジウム化合物を触媒に用い、アルコールを対応するアルカン、および塩素化物に変換できることについて述べられている。全く同じ反応系に、ベンジル（PhCOCOPh）を添加剤として加えると塩素化物が生成することと、加えない場合にはアルカンが生成することを見い出している。いずれの反応もインジウム化合物の高い脱シロキシ化能力とヒドロキシル基耐性を利用することにより、一段階での求核置換反応が達成されている。

以上のように、本論文はインジウム化合物が、クロロシランと共に用いることによる Lewis 酸性の増大、シリルエーテルからの脱シロキシ反応に対する活性、および特異的なカルボニル基の活性化などの性質を示すことを明らかにしている。インジウム化合物は、同族のアルミニウムやホウ素の化合物に比べ Lewis 酸性が低いため、触媒的な応用が立ち遅れていたが、ケイ素化合物と組み合わせることにより適用範囲の拡大が望まれる。また、毒性の低いケイ素化合物と、水処理により回収可能なインジウム化合物を用いる反応系の創成は、グリーンケミストリーの観点からも高い価値を持つと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。