

Title	Studies on New Catalytic Abilities of GaCl ₃
Author(s)	尾下, 雅之
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45807
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	お した まさ ゆき 尾 下 雅 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 19448 号
学位授与年月日	平成17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 New Catalytic Abilities of GaCl ₃ (塩化ガリウムの新しい触媒能に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人 (副査) 教授 松林 玄悦 教授 馬場 章夫 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 安蘇 芳雄 教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、塩化ガリウムを用いた新規反応に関して行われた研究をまとめたものであり、論文の構成は、緒言、本論三章、および総括からなる。

緒言では、本研究の目的、意義とその背景について述べた。ルイス酸による基質の求電子的活性化を経る有機反応は、合成化学上有用である。このうち、もっとも古くから用いられているルイス酸の一つに塩化アルミニウムがあり、これについては数多くの報告例がある。一方、アルミニウムと同じ第13族に属する塩化ガリウムは、塩化アルミニウムに比べると合成反応に用いられた例は少なく、近年ようやくその合成化学的な利用が検討され始めた段階である。しかしながら、その数少ない報告例において、塩化ガリウムの興味深い性質を利用した反応がいくつか見出されていることから、塩化ガリウムを用いたさらなる新しい反応が見出されることが期待される。本研究では、塩化ガリウムの新しい触媒能の開発を目的とし、種々検討を行った。

第1章では、塩化ガリウムを触媒とする、 α, β -不飽和ケトンとイソシアニドとの[4+1]型付加環化反応について述べた。触媒量の塩化ガリウム存在下、 α, β -不飽和ケトンとイソシアニドとの[4+1]型付加環化が進行し、5員環ラクトン誘導体が生成した。この反応は、さまざまな置換パターンを持つ共役エノンや、 α, β -不飽和アルデヒドにも適用することができる。この反応は、共役エノンとイソシアニドとの[4+1]型付加環化が触媒的に進行した初めての例である。

第2章では、塩化ガリウム存在下、アダマンタンのホルミル化反応について述べた。塩化ガリウム存在下、アダマンタンと一酸化炭素を反応させると、橋頭位炭素-水素結合がホルミル化されて1-アダマンタンカルボキシアルデヒドが生成した。酸存在下、アルカンの直接カルボニル化反応では、カルボン酸が得られることが多く、アルデヒドの生成については、アダマンタンを基質として用いた報告が数例あるのみである。そのいずれの場合も、超強酸もしくは反応性の高い求電子剤を基質に対して過剰量用いなければならず、かつ収率が低い。さらに、ヒドリド源を加える必要があるなどの問題点があった。本反応は、ヒドリド源を必要とせず、塩化ガリウムという普通のルイス酸で温和な条件下アルデヒドのみが効率的に得られたという点でたいへん珍しく、興味深い。

第3章では、塩化ガリウムを触媒とする、 α, α, α -3置換アルデヒドのケトンへの転位反応について述べた。第2章

で述べた反応において、アダマンタンの代わりにメチルシクロヘキサンを基質に用いたところ、期待された1-メチルシクロヘキサンカルボキシアルデヒドではなくシクロヘキシルメチルケトンが生成した。これは、系中でいったん生成したアルデヒドがさらに転位を起こしたのではないかと考えた。このような形式の骨格転位反応は、 α -ヒドロキシアルデヒドのように α 位にヘテロ原子をもつアルヒドを用いるのが一般的である。一方、 α 位に転位を促進する置換基を持たないアルデヒドの転位反応は、報告例自体が少なく、第2章の場合と同様、硫酸やトリフルオロメタンスルホン酸のような強酸中で検討されてきたのみである。したがって、この形式の転位反応が、超強酸中ではなく塩化ガリウムのような普通のルイス酸存在下で進行するのは珍しい。また、DFT 計算を用いて、塩化ガリウムによる新しい活性化の機構を提案した。

総括において、以上の研究結果をまとめた。本研究では、塩化ガリウムを用いた興味深い反応を見出した。第1章で述べた、イソシアニドを用いた触媒反応は、基質の適用範囲が広く、合成化学的な有用性が期待できる。また、第2、3章で述べた反応は、いずれもこれまで超強酸条件下で行われてきたため、普通のルイス酸である塩化ガリウムで同様の反応が進行したのは大変興味深い。このような、塩化ガリウムの新しい性質は、これまで明確に示されたことが無かったため興味深く、これらの性質を利用した更なる有用な反応の開発への応用も期待できる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、塩化ガリウムを用いた新規反応の開発に関する成果をまとめたものである。

- (1) 第1章では、 α, β -不飽和ケトンとイソシアニドとの触媒的 [4+1] 型付加環化が進行し、5員環ラクトン誘導体が生成することが述べられている。基質の検討においては、様々な置換様式の α, β -不飽和ケトンにこの触媒系が適用でき、多くの場合で効率よく付加環化体が生成している。この反応は、 α, β -不飽和ケトンとイソシアニドとの触媒的 [4+1] 型付加環化が進行した初めての例である。この触媒反応が効率的に進行する理由として、ガリウムとヘテロ原子との親和性が弱いために、環化過程や、生成物からの触媒の解離過程など、触媒反応の各段階が促進されるためと考察されている。
- (2) 第2章では、アダマンタンの橋頭位炭素-水素結合に一酸化炭素が挿入し、1-アダマンタンカルボキシアルデヒドが生成する反応が述べられている。この反応系では、従来のようにヒドリド源を加える必要がなく、室温、常圧の一酸化炭素という穏やかな条件で、アルデヒドが生成する。塩化ガリウムは、従来用いられてきた求電子剤と比べて反応性が低いため、塩化ガリウムによるヒドリドの引抜きが可逆的に起こる。この反応は従来超強酸条件下で行われてきた反応であるため、塩化ガリウムでこの反応が進行するのは特記すべき結果である。
- (3) 第3章では、 α, α, α -3 置換アルデヒドの転位により、ケトンが生成する反応について述べられている。単純な第三級アルデヒドのケトンへの転位が触媒的に進行した珍しい例である。通常超強酸条件下で行われるこの反応が、塩化ガリウムを用いて進行したことは興味深い。また、カルボニル基活性化の機構について、実験および理論計算を用いて詳細に調べられている。

以上、本研究では、塩化ガリウムに特有の新規反応が見出されている。これらの成果は、これまでほとんど研究されていなかったガリウムのルイス酸としての性質を解明する上での有用な知見となると考えられ、ガリウムルイス酸のさらなる有機合成への利用の可能性も示されている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。