



Title	Direct Coupling Reaction of Alcohols Using Indium-Silicon Combined Catalyst
Author(s)	齋藤, 隆博
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48547
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	さい とう たか ひろ 齋 藤 隆 博
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 1 4 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 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	Direct Coupling Reaction of Alcohols Using Indium-Silicon Combined Catalyst (インジウム-ケイ素複合触媒によるアルコールの直接カップリング反応)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 馬 場 章 夫 (副査) 教 授 三 浦 雅 博 教 授 茶 谷 直 人 教 授 井 上 佳 久 教 授 明 石 満 教 授 神 戸 宣 明 教 授 芝 田 育 也 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 安 蘇 芳 雄

論 文 内 容 の 要 旨

アルコールは天然に最も多く存在する化合物群の一つであり、有機合成におけるビルディングブロックとしてきわめて頻繁に用いられる基礎的で有用な試薬である。しかし、OH 基の低い脱離性のために一般にアルコールの脱ヒドロキシ置換反応は困難であり、触媒的 direct 置換反応の開発が強く望まれている。

第一章 インジウム触媒を用いたアルコールの direct 置換反応

アルコールとアリルクロロジメチルシランの反応を InCl_3 触媒存在下行うと、OH 基の direct 置換反応が進行することを見出した。インジウム化合物のみが触媒活性を示し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ や AlCl_3 などの同族のルイス酸では全く反応が進行せず、また、プロトン性溶媒中しばしば用いられる $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ も効果を示さなかった。本触媒系は基質の適応範囲が広く、さらに官能基選択性が高い。

第二章 インジウム-ケイ素相互作用の解明とその応用

アリルトリメチルシランを求核種として用いたアルコールのアリル化は触媒量の InCl_3 と Me_3SiBr を添加することにより大きく促進されることを見出した。本触媒系により、ハロゲンを含まない溶媒であるヘキサン中におけるカップリングが達成され、環境に優しい系となった。ここでは、 InCl_3 および Me_3SiBr とともに単独では全く触媒活性を示さなかった。また、様々な NMR 実験により、ケイ素上のハロゲンがインジウム中心に配位し、ケイ素中心が強ルイス酸として作用していることが予測できた。

第三章 シルエーテルとのカップリング反応

様々な 3 級脂肪族シルエーテルとアリルシランのカップリングを、 InCl_3 と I_2 を触媒量用いることにより達成した。シルエーテルはアルコールの保護基として一般的に知られており、その安定性からカップリングパートナーと

して利用されることはほとんど無かった。近年盛んに研究されている遷移金属を用いたカップリング反応において、3級脂肪族ハライドを用いた例はほとんど報告が無く、本系の合成的価値を示す結果となった。さらに3級脂肪族シリルエーテルと γ -位に2個の置換基を有するプレニルシランにおいても効率よく γ -付加が選択的に進行し、従来達成されていなかった3級アルキル炭素同士のカップリングを可能にした。本系ではアリルシランと I_2 から Me_3SiI が形成され、 $InCl_3$ と作用することで極めて高活性な複合ルイス酸触媒が発生していると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文では、アルコール C-O 結合の活性化の研究の中で、インジウムの低い親酸素性のみならず高い親ハロゲン性を見出し、従来のルイス酸にはない新規触媒反応の創成に至っている。検討内容の概要を以下に示す。

(1) アルコールとアリルクロロジメチルシランの反応を $InCl_3$ 触媒存在下行うことにより、従来困難とされていた脱ヒドロキシ直接アリル化反応が達成されている。インジウム種の代わりに $BF_3 \cdot OEt_2$ や $AlCl_3$ などの同族のルイス酸では全く反応が進行せず、また、プロトン性溶媒中しばしば用いられる $Sc(OTf)_3$ も効果を示さないことから、インジウム化合物特有の反応であることが示されている。また、基質の適応範囲が広く、さらに官能基選択性が高いことが述べられている。

(2) アリルトリメチルシランを求核種として用いたアルコールのアリル化は触媒量の $InCl_3$ と Me_3SiBr を添加することにより大きく促進されることを見出している。本触媒系により、ハロゲンを含まない溶媒であるヘキサン中におけるカップリングが達成され、環境に優しい系となっている。 $InCl_3$ および Me_3SiBr とともに単独では全く触媒活性を示さず、組み合わせることの重要性が示されている。また、様々な NMR 実験により、ケイ素上のハロゲンがインジウム中心に配位し、ケイ素中心が強ルイス酸として作用していることが示されている。

(3) 様々な3級脂肪族シリルエーテルとアリルシランのカップリングが、 $InCl_3$ と I_2 を触媒量用いることにより達成されている。さらに3級脂肪族シリルエーテルと γ -位に2個の置換基を有するプレニルシランにおいても効率よく γ -付加が選択的に進行し、従来達成されていなかった3級アルキル炭素同士のカップリングが可能であることが述べられている。アリルシランは I_2 と反応することで Me_3SiI を形成することを NMR で確認しており、複合ルイス酸の発生と機構の解明が行われている。

以上のように、本論文はインジウム-ケイ素ハライド複合ルイス酸触媒が、ヒドロキシ基やシロキシ基の活性化にきわめて有効であることを明らかにしている。また、本研究の成果は、カップリングパートナーとしてこれまでほとんど利用されなかったアルコールやシリルエーテルが十分に利用可能であることを示している。また、組み合わせるルイス酸を選ぶことにより、様々なルイス酸性や特性を発現させることが可能なため、新規触媒反応への展開が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。