The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Radical Reactions Using Dichloroindium Hydride and Dibutyliodotin Hydride
Author(s)	林, 直樹
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48674
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

【20】

氏　　名	林（はやし）　直（なお）　樹（き）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１９８９　号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科応用化学専攻
学　位　論　文　名	Studies on Radical Reactions Using Dichloroindium Hydride and Dibutyliodotin Hydride （インジウムヒドリド、ヨウ化スズヒドリドを用いた新規ラジカル反応に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　芝田　育也 （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　馬場　章夫　　教　授　神戸　宣明 教　授　生越　専介　　教　授　真嶋　哲朗　　教　授　安蘇　芳雄

論　文　内　容　の　要　旨

還元的なラジカル反応は、中性条件下で官能基選択的に進行し、炭素－炭素結合形成にも展開可能であるため非常に有用な合成手法である。しかしながら使用できるラジカル試剤に大きな制限があり、トリアルキルスズヒドリドを用いた例がほとんどであった。本研究では、トリアルキルスズヒドリドに代わる新規ラジカル反応剤としてインジウムヒドリド、あるいはヨウ化スズヒドリドが有望である事を示し、新たな合成的利用への展開に関する検討を行った。

第一章　ヒドロシランを水素源としたインジウムヒドリドの発生法の開発

トリアルキルスズヒドリドに代わる環境調和型ラジカル反応剤である二塩化インジウムヒドリドの新規発生法を開発した。水素源として従来の Bu_3SnH や $NaBH_4$ に代えてヒドロシランを用いる手法により、スズの有害性や副反応などの問題を解決できた。さらに、アルコキシインジウムを前駆体とすることで、より温和な条件で反応を行うことも可能となった。本系により、エンインの環化反応や、ハライドの還元を利用した分子間炭素－炭素結合形成反応を新規に達成できた。インジウムヒドリドを系中でゆっくりと発生させることで、効率的にラジカル炭素－炭素結合形成反応を行うことができた。

第二章　1,3-ジエンのヒドロインデーションを利用したアリルインジウムの発生およびアリル化

インジウムヒドリドが促進剤などを必要とせずに、1,3-ジエンに効率よく共役付加しアリルインジウム種を与えることがわかった。本活性種は反応性が高く、アルデヒドだけでなくケトンやイミンに対してもアリル化反応を促進することができた。さらに、反応条件を制御することによってアリル化の位置選択性を変化させることも可能であった。これまでの 1,3-ジエンを出発としたアリル化反応は遷移金属触媒などの活性化剤を必要とするものが大半であるが、本系は活性化剤を必要としない、より簡便な反応系であることが判明した。

第三章　アレン、メチレンシクロプロパンのラジカル的ヒドロメタル化

アレンやメチレンシクロプロパンなどの不飽和化合物に対する位置選択的なヒドロメタル化を達成した。インジウムヒドリドだけでなく、ヨウ化スズヒドリドも同様な反応性を持ち、トリアルキルスズヒドリドなどの従来のラジカル反応剤とは異なる生成物を得ることができた。生成物は金属が基質の内部炭素に選択的に付加したビニル金属であり、既存の方法では合成が困難な化合物であった。さらにワンポットでのカップリング反応を連続して適用することによって、多置換のアルケンを容易に合成することも可能であった。

論文審査の結果の要旨

本論文では合成化学的に有用なラジカル反応の新たな展開を目指し、インジウムヒドリドおよびヨウ化スズヒドリドを用いることで、実践的かつ従来のラジカル反応剤では不可能な反応が達成されている。検討内容の概要を以下に示す。

⑴　トリアルキルスズヒドリドに代え環境調和型ラジカル反応剤である二塩化インジウムヒドリドの新規発生法が開発されている。水素源としてヒドロシランを用い、アルコキシインジウムとの金属交換でインジウムヒドリドを発生させることにより、副反応などの問題が解決され、温和な条件での反応が達成されている。またインジウムヒドリドが系中でゆっくりと発生する性質を活かし、エンインの環化反応やハライドの還元を利用した分子間炭素－炭素結合形成反応が効率よく進行している。

⑵　1,3-ジエンに対するヒドロインデーションにより、アリルインジウム種が発生することが示されている。この活性種は高い反応性を持ちアルデヒドやケトン、イミンに対しワンポットで容易に付加することが明らかにされている。また反応条件を選択することで、アリル化の位置選択性制御も達成されている。既存の 1,3-ジエンを出発としたアリル化反応においては遷移金属触媒などの活性化剤を必要とするが、本系は促進剤を必要とせずに反応が進行するため、より簡便である。さらに NMR による不安定活性種の確認や、反応機構解析も行われている。

⑶　アレンとメチレンシクロプロパンに対する、位置選択的ヒドロメタル化が達成されている。インジウムヒドリドだけでなくヨウ化スズヒドリドを用いることにより、前例のない反応性が示され、従来のラジカル反応剤とは異なる生成物が得られる事が明らかにされている。本反応は生成物が他手法では合成困難な多置換ビニル金属であり、カップリング反応により様々な化合物に変換することが容易であるため、非常に有用な合成手法である。

以上のように、本論文は一般的に用いられているトリアルキルスズヒドリドに代わるラジカル反応剤を開発し、これまで不可能だったラジカル反応を達成したものである。一連の研究によって有機合成におけるラジカル反応の有用性が示され、さらなる発展が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。