

Title	Studies on Indium(III)-Mediated Carbon-Carbon Bond Formation Using Organosilicon Compounds
Author(s)	西本, 能弘
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49546
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	にしもと よしひろ 西本 能 弘
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 22909 号
学位授与年月日	平成21年3月24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 Indium(III)-Mediated Carbon-Carbon Bond Formation Using Organosilicon Compounds (三価インジウムによる有機ケイ素化合物を用いた炭素-炭素結合形成反応の開発)
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 生越 専介 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

炭素-炭素結合形成反応は有機化合物の炭素骨格構築において必要不可欠な手法である。その代表的な反応の一つであるカップリング反応は重要であることから、現在でも活発に改良が続けられている。一般に、カップリングの反応基質には有機ヨウ化物や臭化物などに代表される反応性の高い化学種が用いられるが、不安定で高価であることが問題である。近年、安定で安価な化合物を使用する反応系に注目が集まっている。高反応性化合物は多段階をかけて低反応性化合物から合成する必要があるため、直接的に低反応性化合物を利用することができれば低コスト省プロセスな反応系を確立できる。本研究では、三価インジウム種を触媒として、アルコール、エーテル、有機塩化物、エステルなどのこれまで用いられることが少なかった低求電子性化合物を直接用いるカップリング反応の開発を目指した。

第一章 塩化インジウムもしくは臭化ビスマス触媒としたアルコールとアルケニルシランのカップリング反応
アルコールとアルケニルシランのカップリング反応を触媒量の InCl_3 もしくは BiBr_3 を用いることで達成した。本系では InCl_3 と BiBr_3 の低い親酸素性と高い耐プロトン性が反応達成の鍵であった。従来適用困難であったベンジル位やプロパルギル位のOH基を置換することが可能となった。また、様々なアルケニルシランを適用することができ、基質一般性の広い反応系を確立した。

第二章 インジウム触媒を用いた有機塩化物もしくはアルキルエーテルとシリルエノラートのカップリング反応
アルキルクロリドもしくはアルキルエーテルとシリルエノラートのカップリング反応を開発した。前者は InBr_3 触媒単独で、後者は $\text{InBr}_3/\text{Me}_3\text{SiBr}$ 複合触媒によって反応が促進された。エステル、ケトン、アルデヒド由来のエノラートなどの様々なエノラートを使用することができた。いずれの系においても InBr_3 の低い親酸素性と高い親ハロゲン性によるインジウム-ハロゲン相互作用が重要な役割を担っていることを明らかとした。

第三章 臭化インジウム/クロロヒドロシラン系によるエステルを出発原料としたFriedel-Craftsアシル化

Me_2HSiCl を添加剤とすることにより、エステルをアシル化剤とする InBr_3 触媒Friedel-Craftsアシル化反応を達成した。スペクトルによる反応系中の観測から、 InBr_3 と Me_2HSiCl の協同的なエステルの活性化によるシリルカルボキシレート中間体の発生が鍵となっていることを明らかとした。従来系に比べ基質一般性が広く、官能基選択性も高い実践的な反応系を確立した。

第四章 臭化インジウムによるケテンシリルアセタールのアルキンへの付加反応

InBr_3 存在下シリルエノラートのアルキンへの付加反応が効率よく進行することを見出し、位置選択的な二置換オレフィンの合成法を開発した。ソフトなルイス酸性性を有する InBr_3 がアルキンを効果的に活性化し、付加反応を促進した。また、中間体のビニルインジウムをPd触媒存在下、アリールハライドとカップリング反応させることで位置選択的な三置換オレフィンの合成にも成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、三価インジウム種を触媒として、アルコール、エーテル、有機塩化物、エステルなどの従来適用困難であった低求電子性化合物を直接用いるカップリング反応が開発されている。検討内容の概要を以下に示す。

(1) InCl_3 もしくは BiBr_3 を触媒としたアルコールとアルケニルシランのカップリング反応が達成されている。 InCl_3 と BiBr_3 の低い親酸素性と高い耐プロトン性を鍵として、従来適用困難であったベンジリックアルコールなどを用いることができる実践的な反応系が確立されている。また、様々なアルケニルシランとのカップリング反応も効率よく進行している。

(2) インジウム触媒が有機塩化物もしくはアルキルエーテルとシリルエノラートのカップリング反応において極めて有効であることを見出している。前者では InBr_3 触媒単独で、後者では $\text{InBr}_3/\text{Me}_3\text{SiBr}$ 複合触媒によって反応が促進されることを明らかにしている。エステル、ケトン、アルデヒド由来のエノラートなどの様々なエノラートを使用することができるため、本系は実用的なカップリング反応である。いずれの系においても InBr_3 の低い親酸素性と高い親ハロゲン性によるインジウム-ハロゲン相互作用が重要な役割を担っていることが解明されている。

(3) InBr_3 /クロロヒドロシラン系によるエステルを出発原料としたFriedel-Craftsアシル化を確立している。 Me_2HSiCl を添加剤として用いることにより、エステルをアシル化剤とする InBr_3 触媒Friedel-Craftsアシル化反応が効率よく進行している。スペクトルによる反応系中の観測から、 InBr_3 と Me_2HSiCl の協同的なエステルの活性化によるシリルカルボキシレート中間体の発生が鍵であることを明らかにしている。従来系に比べ基質一般性が広く、官能基選択性も高い実践的な反応系を達成している。

(4) InBr_3 によるケテンシリルアセタールのアルキンへの付加反応を確立している。位置選択的な二置換オレフィンの合成法として、 InBr_3 によって促進されるシリルエノラートのアルキンへの付加反応が極めて有効であることを見出している。また、中間体のビニルインジウムをPd触媒存在下、アリールハライドとのカップリング反応に用いることにより位置選択的な三置換オレフィンの合成も達成している。

以上のように、本論文は三価インジウムのソフトなルイス酸性、低い親酸素性と高い親ハロゲン性を活かした新規反応の開発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三価インジウムの有用性が認識され、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。