



Title	Studies on Indium(III)-Catalyzed Coupling Reactions Using Carbon-Carbon Multiple Bonds as Nucleophilic Moieties
Author(s)	大西, 祥晴
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59895
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	おおにしよしはる 大西 祥 晴
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 5 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 25 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 Indium(III)-Catalyzed Coupling Reactions Using Carbon- Carbon Multiple Bonds as Nucleophilic Moieties (炭素-炭素多重結合を求核部位として活用する三価インジウム触媒反 応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 馬場 章夫 (副査) 教 授 三浦 雅博 教 授 芝田 育也 教 授 明石 満 教 授 井上 佳久 教 授 真嶋 哲朗 教 授 神戸 宣明 教 授 安蘇 芳雄 教 授 茶谷 直人 教 授 生越 専介 教 授 関 修平

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では有機化合物の炭素-炭素多重結合を求核部位に利用する炭素-炭素結合形成反応の開発を目的として、数種類のカップリング反応に成功した。求電子種を十分に活性化させる能力に加えて、酸素官能基などの配位部位を持つ基質や生成物の共存下でも失活しないという特徴的な性質を有したハロゲン化インジウムを始めとするルイス酸の起用が反応達成の鍵であった。また、求核種の適切な位置に隣接基を導入することで、炭素-炭素結合形成後の中間体を安定化させる工夫を考案した。

第1章：エノールアセテートを直接求核剤としたカルボニル化合物の α -アルキル化反応

耐プロトン性と中程度のルイス酸性を有する InI_3 , GaBr_3 , FeBr_3 を触媒として用いることでアルコールとエノールアセテートの直接カップリング反応を達成した。本手法は幅広いアルコールおよびエノールアセテートに適用可能であり、多様な α -アルキル化されたカルボニル化合物の合成に成功した。また、ハロゲン化インジウムとシ

リルハライドを組み合わせた複合触媒を用いることで、より活性の低いシリルエーテルやアルキルエーテル、アセテートをアルキル化剤としたカップリング反応が効率的に進行することを見出した。

第2章：エノールアセテートの α,β -不飽和ケトンへの直接Michael付加反応

$\text{InCl}_3/\text{Me}_3\text{SiCl}$ 複合触媒によるエノールアセテートの α,β -不飽和ケトンへの直接Michael付加反応を達成した。Michael付加生成物は全てエノールアセテートとして安定に単離可能であった。得られたエノールアセテート生成物に Bu_3SnOMe を添加することで得られるスズエノラートをを用いたラジカルカップリング反応やニトロソアルドール反応を達成して、官能基化された1,5-ジケトンの合成に成功した。

第3章：アルキルクロリドを用いたプロパルギルアセテートもしくは β -アルキニルエステルとのカスケード反応

適切な位置にエステル部位を有するアルキンを求核種とした二種類の炭素-炭素結合形成反応を達成した。アルキンとしてプロパルギルアセテートを用いた場合、アルキルクロリドとのカスケード反応により α,β -不飽和カルボニル化合物が効率良く得られた。一方、 β -アルキニルエステルを用いた反応では環化反応を伴うアルキン部位のカルボ-オキシカルボニル化が進行してラクトンが得られることを見出した。両反応では InCl_3 が効果的な触媒として作用した。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では有機化合物の炭素-炭素多重結合を求核部位に利用する炭素-炭素結合形成反応の開発を目的として、数種類のカップリング反応に成功している。求電子種を十分に活性化させる能力に加えて、酸素官能基などの配位部位を持つ基質や生成物の共存下でも失活しないという特徴的な性質を有したハロゲン化インジウムを始めとするルイス酸の起用が反応達成の鍵である。加えて、求核種の適切な位置に隣接基を導入して炭素-炭素結合形成後の中間体を安定化させる工夫を考案している。

第1章：エノールアセテートを直接求核剤としたカルボニル化合物の α -アルキル化反応

耐プロトン性と中程度のルイス酸性を有する InI_3 、 GaBr_3 、 FeBr_3 を触媒として用いることでアルコールとエノールアセテートの直接カップリング反応を達成している。本手法は幅広いアルコールおよびエノールアセテートに適用可能であり、多様な α -アルキル化されたカルボニル化合物の合成に成功している。また、ハロゲン化インジウムとシリルハライドを組み合わせた複合触媒を用いることで、より活性の低いシリルエーテルやアルキルエーテル、アセテートをアルキル化剤としたカップリング反応が効率的に進行することを見出している。

第2章：エノールアセテートの α,β -不飽和ケトンへの直接Michael付加反応

$\text{InCl}_3/\text{Me}_3\text{SiCl}$ 複合触媒によるエノールアセテートの α,β -不飽和ケトンへの直接Michael付加反応を達成している。Michael付加生成物は全てエノールアセテートとして安定に単離可能である。得られたエノールアセテート生成物に Bu_3SnOMe を添加することで得られるスズエノラートをを用いたラジカルカップリング反応やニトロソアルドール反応を達成して、官能基化された1,5-ジケトンの合成に成功している。

第3章：アルキルクロリドを用いたプロパルギルアセテートもしくは β -アルキニルエステルとのカスケード反応

適切な位置にエステル部位を有するアルキンを求核種とした二種類の炭素-炭素結合形成反応を達成している。アルキンとしてプロパルギルアセテートを用いた場合にはアルキルクロリドとのカスケード反応により α,β -不飽和カルボニル化合物が良好な収率で得られている。一方、 β -アルキニルエステルを用いた反応では環化反応を伴うアルキン部位のカルボ-オキシカルボニル化が進行してラクトンが得られることを見出している。両反応では InCl_3 が効果的な触媒として作用している。

以上のように、本論文は配位部位を有する化合物存在下においても求電子種の効率的な活性化が可能であるハロゲン化インジウムの触媒の利用、および炭素-炭素結合形成反応における中間体の安定化に寄与する隣接基を求核種に導入した点により、炭素-炭素多重結合を求核部位としたカップリング反応の開発に成功している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。