

氏 名 (本籍)

とみ た みつる 富 田 充 (静 岡 県)

学 位 の 種 類

博 士 (理 学)

学 位 記 番 号

博 甲 第 4576 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

審 査 研 究 科

数理工学科学研究科

学 位 論 文 題 目

Studies on Indium-Catalyzed Synthetic Reactions Using Hydrosilanes

(インジウム触媒とヒドロシランを用いる合成反応に関する研究)

主 査

筑波大学教授

理学博士

市 川 淳 士

副 査

筑波大学教授

理学博士

関 口 章

副 査

筑波大学教授

工学博士

鍋 島 達 弥

副 査

筑波大学教授

理学博士

木 越 英 夫

論 文 の 内 容 の 要 旨

ヒドロシランはヒドリド還元剤として有機合成によく利用されているが、比較的安定で、通常そのままでは還元剤として機能しない。還元反応を進行させるためには、基質あるいはヒドロシラン自体の活性化が必要で、用いる活性化剤や反応条件により反応を精密に制御することができる。ヒドロシランの活性化には幾つかの方法が知られているが、求核剤による高配位化、低原子価遷移金属錯体への酸化的付加、金属塩とのトランスメタル化の3つに分類できる。本研究では、ヒドロシランとインジウム塩のトランスメタル化によりインジウムヒドリド種が生成することを見出し、これを利用したインジウム触媒反応の開発を行った。

インジウムは、ホウ素やアルミニウムと同じ第 13 族元素に属するが、最近になるまで有機合成への利用例はあまり報告されていなかった。近年、インジウムおよびその化合物を利用する有機合成反応が活発に研究され、それらの特異な反応性や触媒作用が明らかになりつつある。本研究では、ヒドロシランの新規活性化法の開発という観点からだけでなく、インジウム塩を利用する新規触媒反応の開発という観点からも興味深い成果を挙げた。各章の要旨は以下の通りである。

第 1 章では、フェニルシランと触媒量の酢酸インジウムを利用する α , β -不飽和ケトンの 1,4-還元反応と還元的アルドール反応について述べている。1,4-還元反応はエタノール中、室温という穏和な条件下で進行し、良好な収率で還元体を与えた。インジウム金属の析出や重水素化実験などから、反応機構を次のように想定した。フェニルシランとインジウム塩のトランスメタル化により生じたインジウムヒドリド種が α , β -不飽和ケトンに 1,4-付加し、インジウムエノラート中間体が生成する。エノラート中間体に加エタノール分解により 1,4-還元体となり、インジウム塩が再生される。インジウムエノラート中間体の存在が示唆されることから、反応系中にアルデヒドを共存させることで、 α , β -不飽和ケトンの還元的アルドール反応を試みた。その結果、アルデヒドを小過剰用いることで、還元的アルドール反応が効率良く進行し、*syn*-アルドールを立体選択的に与えることがわかった。

第 2 章では、同様の触媒系を利用するハロアルカンのラジカル還元やハロアルケンのラジカル環化反応についてまとめている。プロモアルカンやヨードアルカンの触媒的ラジカル還元について検討した結果、フェ

ニルシランと触媒量の酢酸インジウムを作用させることにより、テトラヒドロフラン中 70℃で、これらのハロアルカンを効率良くアルカンに還元することができた。また、添加剤として 2,6-ルチジンと空気を用いることで、ヨードアルカンの還元がエタノール中、室温で極めて効率よく進行することを見つけた。この還元反応は官能基許容性が高く、ヒドロキシ基やケトンが分子内に共存しても、これらの官能基を保持したまま還元体を与えた。基質にヨードアルケンを用いると、5 員環への環化が効率良く進行することを見出した。

第 3 章では、フェニルシランと触媒量の酢酸インジウムを利用するハロアルカンの分子間ラジカル付加反応について述べている。触媒量のラジカル移動剤を利用した分子間ラジカル付加反応については、有毒な有機スズ反応剤を利用する例がよく知られている。本研究では、上記の 2,6-ルチジンと空気を添加剤とする還元条件が、ヨードアルカンやヨードアレーンの電子不足アルケンに対する付加反応に有効であることを明らかにし、環境調和型ラジカル付加反応の開発に成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、綿密な研究計画に基づき、注意深い実験と的確な考察を繰り返すことにより、フェニルシランと触媒量の酢酸インジウムからなる還元系が、 α , β -不飽和ケトンの 1,4-還元反応と還元的アルドール反応、ハロアルカンのラジカル還元反応とラジカル付加反応に有効であることを明らかにし、これらの反応を極めて穏和な条件下で効率良く行うことに成功した。これらの成果は、ヒドロシランやインジウム塩の反応性や合成的有用性を明らかにすると共に、新規還元系の設計に有益な知見を与えており、合成化学的に高く評価される。特に、溶媒として毒性の低いエタノールを用いている点、反応温度が 0℃から室温で進行するという点は、21 世紀の主要課題である環境調和型合成の観点から極めて意義深い。以上のように、本研究は新規触媒系の開発により有機合成化学や有機金属化学の発展に大いに貢献し、その波及効果も大いに期待できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。