

氏 名	たかみかずあき 高見和明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2477 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Novel Synthetic Organic Reactions with Gallium and Indium Compounds (ガリウム及びインジウム化合物を用いた新規有機合成反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 高 幸 一 郎 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ガリウム及びインジウム化合物を用いた新規有機合成反応の開発に関する研究の結果をまとめたものであり、序論と各論 4 章からなっている。

序論では、有機 13 族元素化合物を用いた有機合成反応について概観するとともに、本研究の成果の概略について記述している。

第 1 章では、有機インジウム化合物とハロゲン化アリのルの含水溶媒中での交差カップリング反応について述べている。多くの有機金属化合物が水により容易に加水分解されるのに対し、有機インジウム化合物が含水条件下においても部分的にその炭素—インジウム結合を保っていることを明らかにしている。さらにこの性質を利用し、含水 THF 中、パラジウム触媒による有機インジウム化合物とハロゲン化アリのルの交差カップリング反応の開発に成功している。また、水の存在がこのカップリング反応を加速することを見出している。

第 2 章では、ガリウム及びインジウムヒドライド化合物の炭素—炭素不飽和結合に対するラジカル付加反応について記述している。触媒量のトリエチルボラン共存下、ジクロロインジウムヒドライドに対し末端アルキンに作用させるとラジカル的ヒドロインジウム化反応が進行し、Z 体のアルケニルインジウムが選択的に得られることを見出している。この反応には様々な官能基を有するアルキンを用いることができる。さらに、この反応により得られるアルケニルインジウムを第 1 章で述べた交差カップリング反応に適用することにより、多様なスチレン誘導体の立体選択的合成に成功している。また、触媒量のトリエチルボラン存在下、ジクロロガリウムヒドライドに対しアルキンに作用させるとラジカル的ヒドロガリウム化反応が進行することを見出している。この反応は、アルキンのみならずアルケン及びアレンに対しても進行することを明らかにしている。また、生成する有機ガリウム種を、パラジウム触媒を用いた交差カップリング反応やアルデヒドとの反応といった炭素—炭素結合生成反応に利用することに成功している。

第 3 章では、ガリウム及びインジウムヒドライド化合物による有機ハロゲン化物のラジカル還元反応について記述している。触媒量のトリエチルボラン共存下、ジクロロインジウムヒドライドに対しハロゲン化アルキルに作用させるとラジカル還元反応が速やかに進行することを明らかにしている。また、同様の条件でハロゲン化アリのルのラジカル還元にも成功している。さらに、分子内の適当な位置に炭素—炭素不飽和結合を有するハロゲン化物に対して反応を行なうと還元的ラジカル環化反応が進行することを見出している。一方、触媒量のトリエチルボラン存在下、ジクロロガリウムヒドライドに対しハロゲン化アルキルに作用させると、同じくラジカル還元反応が進行することを見出している。また、このガリウムヒドライド反応剤を用いても還元的ラジカル環化反応が進行することを明らかにしている。

第 4 章では、有機インジウム化合物を用いた α -ハロカルボニル化合物のラジカル的アルケニル化、アルキニル化、フェニル化について記述している。触媒量のトリエチルボラン共存下、 β -スチリルインジウムジクロリドに対し α -ハロカルボニル化合物に作用させるとラジカル的スチリル化反応が進行することを見出している。この反応により、スチリル基だけで

はなく、従来法では困難であった活性化されていないアルケニル基のラジカル反応による導入に成功している。また、この反応がアルケニルインジウム立体化学を保持して進行していることを明らかにし、生成物の *Z* 体と *E* 体の作り分けが可能であることを示している。さらに、アルキニルインジウムジクロリド及びフェニルインジウムジクロリドを用いた α -ハロカルボニル化合物のラジカル的アルキニル化及びフェニル化にも成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ガリウム及びインジウム化合物を用いた新規有機合成反応の開拓についての研究をまとめたものであり、その成果は以下の四つに大別される。

- (1) 有機インジウム化合物が水に対して部分的に安定であることを明らかにしている。さらに、この性質を利用し、種々の有機インジウム化合物をハロゲン化アールの含水溶媒中で交差カップリング反応を行なうことに成功している。また、水がこの反応を加速するという現象を見出している。
- (2) ラジカル開始剤共存下、ジクロロインジウムヒドリドが末端アルキンに対してトランス選択的に付加することを見出している。また、生成したアルケニルインジウムをヨウ化アールとの交差カップリング反応に適用し、様々なスチレン誘導体の合成に成功している。さらに、ジクロロガリウムヒドリドもラジカル開始剤存在下、アルキンに付加することを見出している。
- (3) ジクロロインジウムヒドリドがハロゲン化アルキルをラジカル的に還元することを明らかにしている。また、分子内の適当な位置に炭素—炭素不飽和結合を有するハロゲン化アルキルに対して反応を行なうと、還元的ラジカル環化反応が進行することを見出している。さらに、ジクロロガリウムヒドリドも同じくハロゲン化アルキルをラジカル的に還元することを明らかにしている。
- (4) ラジカル開始剤存在下、アルケニルインジウムに対して α -ハロカルボニル化合物を作用させるとラジカルアルケニル化反応が進行することを見出している。また、アルキニルインジウム及びフェニルインジウムを用いたラジカル的アルキニル化及びフェニル化反応にも成功している。

本論文は、ガリウム及びインジウム化合物を用いた新規有機合成反応についての成果をまとめたものであり、その内容は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。