

大阪大学理事 馬場 章夫氏

Akio Baba



(業績) 「ルイス酸の性状制御に基づく金属種創成と

分子変換手法の開発」

馬場章夫氏は、13 族元素を中心とした典型金属の性状に注目し、有機合成化学への活用を進めてきた。なかでもアルミニウムやホウ素では達成困難な反応創成の視点から同族のインジウムに独自の性質を深く掘り下げ、量論およびルイス酸触媒反応の開発を行っている。以下にその主な業績の概要を示す。

### 1. 求核性インジウム化合物の発生と反応

インジウムハライドとスズ求核種との金属交換により、インジウム求核種が安定に発生することを見いだした。これらはカルボニル化合物等に高選択的に付加する合成的価値の高い反応種である。発生させたインジウムヒドライドのラジカル性を利用した選択的反応の開発や、長年議論されていた Barbier 法により発生するアリルインジウム種の構造を X 線結晶構造解析等で決定し、結論を出したことも特筆される。

### 2. インジウム-ケイ素の組合せによる触媒反応開発

ケイ素種とインジウム種との組み合わせが、特異なルイス酸触媒作用を発現し、従来の酸では達成できない多くの官能基選択的な反応が進行することを見出した。具体的には、芳香族溶媒中でケトンにケイ素求核種  $\text{Me}_2\text{SiClH}$  を作用させた還元的 Friedel-Crafts 反応をきっかけに、アルデヒド、ケトン、エステル、アミド等のカルボニル基の脱酸素-ダブル求核付加反応を開発した。クロロアリル化、還元的ハロゲン化、還元的アリル化等が効率よく進行している。これらは、単一の操作で複数の官能基が導入され、触媒的官能基変換の先駆的成果と位置づけられる。

### 3. アルコールの触媒的 direct 置換反応

3価インジウムの中程度のルイス酸性、ケイ素種との親和性や水酸基プロトンへの耐性などに着目し、基質活性化と触媒再生を両立することで、初めてのアルコールの触媒的置換反応を達成した。アリルケイ素を用いると水酸基のアリル置換が官能基選択的に進行する。アリルグリニャールを用いた一般的な系では、水酸基ではなく他の官能基部分(ハロゲンやエステル部位等)で反応が起こる。同様に、ヒドロシラン、クロロシランを用いての水酸基の水素化や塩素化に、さらにカルボキシ基の水酸基のケイ素求核剤による direct 置換反応へと展開させた。また、 $\text{InCl}_3$  触媒存在下、活性メチレン化合物とアルコール類から direct カップリング生成物

が得られ、水のみを副生する系を構築した。本研究発表後、多くの研究グループから類似型反応が発表される端緒となった成果である。エノールアセタートとアルコールからの水酸基置換による炭素-炭素結合形成反応も達成している。簡便な反応様式であるが、一般的なルイス酸触媒では、エステル交換のみが進行し、炭素-炭素結合形成は困難であり、インジウム触媒の特異性が発揮された好例である。また、基礎的原料であるエノールアセタートのエノラート求核種等価体としての新規利用法を開発した点においても重要な成果である。

### 4. 特異なカルボメタル化による有機金属合成法の開発

有機金属種の炭素-炭素不飽和結合へのカルボメタル化反応は広く研究されている。しかし金属化学種と炭素求核種を個別に付加させる系は、生成物の多様性や安定で取り扱いの容易な無機金属塩が使われるなどの観点から理想的であるが、報告例は極めて少ない。馬場氏はインジウム、ガリウムおよびビスマスが  $\pi$  酸性を有することに着目し、無触媒条件での効率的なカルボメタル化を実現した。シリルケテンアセタールと無機金属塩とが一段階でアルケンおよびアルケンに付加した官能基化有機金属種を安定に単離することに成功し、X 線結晶構造解析に基づいた反応経路の解明も行っている。付加前に有機金属種の生成過程を含まない点の特徴であり、位置選択的と同時にアンチ選択的付加となる理由でもある。本手法はアルケンとしてビニルエーテルを用いることにより、 $\text{InBr}_3$  および  $\text{GaBr}_3$  を触媒とするクロスカップリングへと展開されている。この結果は非ハロオレフィンを用いた典型金属触媒による新規なカップリング反応への道を開くものであり、今後、他の金属種への応用が強く期待される。

以上のように、馬場章夫氏はインジウム種の酸性度の低さという特性を巧みに用いて、官能基選択的な脱酸素反応、水酸基置換反応、カルボメタル化反応などの基礎的で重要な合成化学的手法開発に挑戦し、すぐれた成果をあげている。同氏のこれらの研究業績は、新しい分野を開くものとして、国内外から非常に高い評価を受けており、有機合成化学協会賞に値するものと認められる。

【略歴】 昭和 51 年 大阪大学大学院工学研究科

博士後期課程修了

現在 大阪大学理事