



Title	α 位3級水素を含むテトラアルキルボラート錯体による高選択的還元反応に関する研究
Author(s)	戸井, 啓夫
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1042
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	戸 井 啓 夫
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 3 0 9 号
学位授与の日付	昭和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	α位 3 級水素を含むテトラアルキルボラート錯体による高選択的還元反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 大塚齊之助 (副査) 教 授 結城 平明 教 授 中崎 昌雄 助教授 村橋 俊一

論 文 内 容 の 要 旨

有機合成化学上還元反応は有用な反応であるが、これに高い選択性を付与することは、有機化学の課題のひとつである生理活性物質の合成などできわめて重要である。ホウ素化合物を経た合成反応の研究途上、 α 位に 3 級水素を有したリチウム 9.9-ジブチル-9-ボラビシクロ〔3.3.1〕ノナナート(1)が塩化ベンジルと室温で容易に反応してトルエンを与えることを見いだした。みかけ上、ハゲロン化アルキルを還元する程の高活性な水素源を持たない 1 が温和な条件下で塩化ベンジルを還元しえたことに着目し、その反応性を検討した。

まず、ハロゲン化アルキルとの反応を検討した。3 級アルキル、およびベンジルのハロゲン化合物は室温、数時間の条件で容易に還元され対応する炭化水素を与えるが、1 級、2 級アルキルのハロゲン化合物は不活性である。1 は新しい型の還元試剤で、この反応性の傾向は従来の金属水素錯化合物型の還元試剤とは逆である。水素化トリブチルスズは同じ傾向を示すが、1 ほどの高い選択性は示さない。また、5-ヘキセニル系、イソボルニル系の反応を検討し、この還元反応はカルボニウムイオン中間体を経る反応であることを明らかにした。

次にカルボニル化合物との反応を検討した。アルキル置換シクロヘキサノンの還元反応から 1 の立選択性を検討し、1 は同一の試剤でありながら添加物をメタノール、リチウムメトキシドと変えることにより、立選択性を逆転させることを見いだした。また、1 はカルボニル基の立体的環境の差を区別し、カルボニル化合物の混合物中から特定のカルボニル化合物を選択的に還元することができる。これらは従来の試剤にはみられない反応性である。

さらにエポキシ化合物の還元を検討した。反応性はオキシラン環の立体的環境に影響され、内部エ

ポキシドでは反応性は低下する。また1はオキシラン環の置換基が脂肪族の場合立体的にかさばりの小さい β 位の、芳香族置換体では α 位の炭素-酸素結合を切断し、それぞれ、内部アルコール、外部アルコールを選択的に与える。このように1はエポキシ化合物に対しても従来の試剤にはみられない位置選択性を示す。

以上のように1は従来の還元試剤にはみられない、独特の選択性をもった新規の還元試剤であることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本研究は特殊のテトラアルキルボレートが独特の還元能力をもつことを示したものである。このボレートは1,5-シクロオクタジエンから容易に得られる、リチウム9,9-ジブチル-9-ボラビシクロ〔3.3.1〕ノナートである。この化合物はハイドライドを持たないが、ハロゲン化アルキルを還元することを見出し、その還元は α 位の炭素の三級水素によることを確めた。この点従来のハイドライド還元剤たとえば BH_3 と異なる。このボレートの立体的な嵩高さ、特殊な炭素に結合した水素の故に基質に対して高い選択性を示す。たとえば、一級、二級のアルキルハライドには不活性で三級のものおよびベンジルハライドのみを還元する。カルボニル基の還元においても立体的環境を区別する能力があり、オキシラン環の還元についても同様、開裂の位置選択性を示す。このように従来のハイドライド系の還元試剤にはみられなかった高い反応選択性を示す新しい還元試剤を開発したこの論文は有機合成化学に貢献するものであり工学博士の学位を授与するに値するものと認める。