



Title	STUDIES ON SELECTIVE REACTIONS USING HIGHLY COORDINATED ORGANOTIN COMPOUNDS
Author(s)	安田, 誠
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100634
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	やす だ まこと 安 田 誠
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 8 5 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用精密化学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON SELECTIVE REACTIONS USING HIGHLY CO- ORDINATED ORGANOTIN COMPOUNDS (高配位化有機スズ化合物を用いた選択的反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 園 田 昇 (副査) 教 授 村 井 眞 二 教 授 甲 斐 泰 教 授 田 川 精 一 教 授 黒 澤 英 夫 教 授 小 松 満 男 教 授 坂 田 祥 光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高配位化を基軸とした有機スズ化合物の新しい活性化法と、選択的反応への応用に関して検討した結果をまとめたもので、緒論、本論 4 章、および結論から構成されている。

緒論では、本研究の背景、目的、および意義について述べ、内容の概要を示している。

第 1 章では、スズエノラートと α -ブロモケトンとの反応において、HMPA などの配位子を添加することにより、1, 4-ジケトンが効率よく生成することを明らかにしている。また反応機構について考察し、ハライド炭素での直接置換で反応が進行していることを明らかにしている。さらに本手法が、 α -ハロエステル、 α -ハロアルデヒドにも適用可能であることを示している。

第 2 章では、HMPA を配位子としたスズエノラートの高配位化の状態を NMR により解析した結果について述べている。配位子の添加はスズの高配位化を引き起こすと同時に、スズエノラートのケト-エノール平衡を、より反応性の高いエノール側へシフトさせ、高配位エノール型化合物が新しい活性種として作用することを明らかにしている。さらに高配位化スズエノラートが、 α -ハロイミンと効率良く置換反応を起こし、 γ -イミノケトンが生成することを明らかにしている。

第 3 章では、高配位化スズハライド錯体、またはテトラフェニルスチボニウムブロミドを触媒として用いることにより、スズエノラートが α -ハロケトンのカルボニル基へ立体選択的に付加する反応が容易に進行することについて述べている。鎖状のハロケトンからはケトオキシランが、2-クロロシクロアルカノンからはハロヒドリン誘導体が各々単一の立体異性体として得られることを明らかにしている。

第 4 章では、ジアリルジブチルスズによるカルボニル化合物のアリル化反応において、クロロトリメチルシランとアセトニトリルの複合体が効率良く反応を促進し、高収率でホモアリルシリルエーテルが生成することを明らかにしている。

結論では、本研究で得られた知見を総括し、有機スズ化合物を用いた高配位化を基軸とする新しい合成手法の意義、および有用性について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、選択的有機合成反応の開発を目的とし、有機スズ化合物に特有の優れた配位子受容能力の利用を中心に検討した結果を示したものであり、その主な成果は以下のとおりである。

- (1) スズエノラートと α -ハロカルボニル化合物との反応において、配位子の添加によりエノラートの化学的特質を変化させ、従来困難であったハロゲン置換反応が選択的に進行することを明らかにしている。
- (2) スズエノラートに配位子を添加し、配位数の増加に伴う構造の変化の詳細をスペクトルによる解析によって明らかにしている。さらに、発生した高配位化スズエノラートが特異な反応性と高い選択性を兼ね備えた試剤であることを実証している。
- (3) 高配位化スズハライドおよびテトラフェニルスチボニウムブロミドが、官能基選択的および立体選択的なカルボニル基への付加反応の触媒として有効であることを見いだしている。また、両触媒の構造および化学結合の類似性を考察し、その作用機構を明らかにしている。
- (4) ジアリルジブチルスズによるカルボニル基のアリル化反応に対して、クロロトリメチルシランとアセトニトリルの複合体が極めて優れた反応促進剤として働き、強ルイス酸が不要となることを見いだしている。

以上のように本研究は、高配位化により有機スズ化合物の本来の性質が大きく変化することを解明し、有機スズ化合物の反応性と選択性の制御が可能であることを明らかにしたものである。本研究の成果は、有機典型金属化合物の基本的性質の制御法の開発に基づいたものであり、他の金属種への適用の可能性も示唆されており、有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。