

Title	STUDIES ON CATALYSES BY HIGHervalent ORGANO-TIN COMPLEXES
Author(s)	矢野, 克典
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37917
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【6】

氏名	矢野克典
博士の専攻分野	博士（工学）
学位記番号	第 10235 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 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 CATALYSES BY HIGHERVALENT ORGANOTIN COMPLEXES (有機スズ錯体の触媒的利用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 松田 治和 (副査) 教授 園田 昇 教授 村井 真二 教授 大城 芳樹 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

本論文は、従来、構造や物性に関する研究が主であった有機スズ錯体の有機合成への利用を系統的に展開することを目的とし、その触媒としての利用、および錯体化によるスズ化合物の反応性の制御について検討した結果をまとめたもので、緒言、本論 4 章、および結論とからなっている。

緒言では、有機スズ錯体の特性と触媒としての可能性について言及し、本研究の内容についての概要を示した。

第 1 章では、ジブチルスズジクロライド錯体を触媒とし、再分配反応を利用したアリルトリブチルスズによるカルボニル化合物のアリル化反応について検討した。この方法によるクロチルトリブチルスズの付加がアリル保持機構で進行し、従来の方法と対照的な位置選択性を示すことを明らかにした。また、これまで等モル量のルイス酸が必要であったケトンのアリル化反応の触媒化に成功した点は、優れた特徴である。

第 2 章では、ジアリルジブチルスズとハロケトンからのアリル環状エーテルの合成において、4 級アンモニウム塩がパラジウムに代わる触媒となること、およびプロトン酸触媒を用いたジアリルジブチルスズによるケトンのアリル化反応の成功例について述べた。これにジアリルジブチルスズが活性の高い基質で、従来のアリルトリブチルスズよりも、優れたアリル化剤であることを明らかにした。

第 3 章では、一置換オキシランとヘテロクムレンのシクロ付加反応において、ヨウ化トリアルキルスズ-ホスフィンオキシド錯体触媒が、従来とは逆の位置選択的シクロ付加反応を可能とすることを示した。またこの位置選択性に関しての機構的考察も述べた。

第 4 章では、ジオキサスタノランと二硫化炭素、および、ベンズイルクロライドとの反応において、

ジオキサスタノランを錯体化することによりその反応様式が大きく変わることを見いだした。特に、一置換ジオキサスタノランとベンゾイルクロライドとの反応は、1, 2-ジオールの位置選択的モノエステル化の優れた方法になることを明らかにした。

結論では、以上の研究結果をまとめて述べ、有機スズ化合物の錯体化による方法が触媒化および反応の制御に大きな効果を示し、有機合成をはじめとする多方面に対し有用であることを総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機スズ化合物の特性を生かし、新しいタイプの有機合成手法を開発することを目的としたものであり、その主たる成果は以下のとおりである。

- (1) アリルトリブチルスズによるカルボニル化合物のアリル化合物に対し有機スズ錯体が良好な触媒となることを明らかにしている。さらに、その反応機構を検討し、従来とは対照的な位置選択性の発現する原因を示している。
- (2) 4級アンモニウム塩のスズに対する強い配位力を利用する方法が、従来のパラジウム触媒反応に代わり得ることを実証しており、これは、配位子が遷移金属化合物触媒の代用となる数少ない例である。
- (3) 有機スズハライド化合物の錯体化様式を変えることにより、その触媒活性を制御し、従来とは逆の位置選択性を持ったシクロ付加反応を可能としている。
- (4) ジオキサスタノランの会合状態を錯体化によって制御し、反応様式を自由に換え得ることを明らかにし、合成化学的応用例として非対称1, 2-ジオールの自由な位置選択的モノエステル化法を提案している。

以上のように、本研究では有機スズ化合物の多様な錯体化能力を巧みに利用し、従来困難であった選択的反応を可能としている。さらに、遷移金属触媒に典型金属化合物がとって代わる新反応系を見出している。これらの反応は、他の金属化合物では達成できない領域を大きく開拓したもので、合成化学的意義が極めて大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。