



Title	SYNTHETIC STUDIES ON MODIFIED TIN HYDRIDE SYSTEMS
Author(s)	川上, 隆代
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39776">https://hdl.handle.net/11094/39776</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	川上隆代
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第12464号
学位授与年月日	平成8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	SYNTHETIC STUDIES ON MODIFIED TIN HYDRIDE SYSTEMS (化学修飾スズヒドリの合成化学的利用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 章夫 教授 園田 昇 教授 小松 満男 教授 坂田 祥光 教授 黒澤 英夫 教授 宮田 幹二 教授 田川 精一 教授 村井 眞二 教授 甲斐 泰

#### 論文内容の要旨

本論文は、高配位化や置換基導入によりスズヒドリドを化学修飾し、これらを用いた多官能性化合物の選択的還元反応における反応特性に関して検討した結果をまとめたもので、緒論、本論5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、 $\alpha$ -アルコキシケトンの還元において、スズヒドリドに配位性添加物を加える手法、およびスズヒドリドに直接塩素配位子を導入する手法により、シンおよびアンチ選択的にカルボニル基を還元する立体制御が可能になることを述べている。

第2章では、エポキシ基に全く影響を及ぼすことなく、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エポキシケトンのカルボニル基を官能基および立体選択的に還元するスズヒドリド試剤の開発、ならびに、それらのスズヒドリドのスペクトル的な研究について述べている。

第3章では、多官能エポキシドの反応においてカルボニル基の還元やハライドの還元を併発することなく、選択的なエポキシ基の還元が可能なヨウ化スズヒドリド錯体の合成について述べている。また、ヨウ化スズヒドリド錯体を用いると、エポキシ基の開環が位置選択的に起こることを明らかにしている。

第4章では、イミンのヒドロスタニル化を最も効率よく進行させる高配位塩化スズヒドリドに関するスペクトル的な研究について述べている。さらに、ヒドロスタニル化により生成するスズアミドと有機ハロゲン化物との直接反応により、各種非対称第三級アミンの合成が可能となることを示している。

第5章では、ヨウ化スズヒドリド種を用いることにより、共存するアルデヒドを特別に保護することなく選択的に不飽和ケトンの還元が可能なることについて述べている。さらに、不飽和ケトンの1, 4-ヒドロスタニル化を経る簡便なシン選択的アルドール合成が実現でき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、スズヒドリドを用いる還元反応の多様性、ならびに他のスズ試薬への適用の有用性について示している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、多官能性化合物の還元を制御を目的とし、高配位化や置換基導入による多様な反応特性を有するスズヒドリド種の開発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)  $\alpha$ -アルコキシケトンの還元において、配位性添加物を加えたスズヒドリドと塩素を置換基として導入したスズヒドリドにより、シンおよびアンチ選択的カルボニル還元を立体制御が可能となることを明らかにしている。
- (2) 第四級アンモニウム塩を配位子とする高配位化スズヒドリドおよびフッ化スズヒドリドが、エポキシケトンの還元の際に、不安定なエポキシ基を開裂することなくカルボニル基を選択的に還元し、同時に高い立体選択性を示すことを見いだしている。さらに、これらの高配位化スズヒドリドの構造をスペクトル的に解析し、反応特性との相関を明らかにしている。
- (3) ヨウ化スズヒドリドの反応性をホスフィンオキシドの配位により制御し、カルボニル基やハロゲン部位を有するエポキシドの還元において選択的なエポキシ基の開環を達成している。また、高配位化ヨウ化スズヒドリドが優れた位置選択性を兼ね備えた試剤であることを述べている。
- (4) 高配位化塩化スズヒドリドがイミンのヒドロスタニル化を効率よく促進させること、さらに、中間体スズアミドと有機ハロゲン化物との反応により各種非対称第三級アミンの合成が可能となることを見いだしている。また、高配位化に伴うスズヒドリドの構造の変化の詳細をスペクトル解析により明らかにしている。
- (5) 還元を受け易いアルデヒド共存下での、ヨウ化スズヒドリド種による不飽和ケトンの選択的な1, 4-ヒドロスタニル化を達成することにより、簡便なシン選択的アルドール合成が実現できることを明らかにしている。

以上のように本論文は、高配位化や置換基導入という化学修飾によりスズ化合物の構造や性質が大きく変化することを解明し、構造設計に基づいたスズ化合物の反応性および選択性の制御手法を確立したものである。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を可能としたものであり、広範な他の金属種への波及効果も期待されるなど、有機金属化学および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あるものと認める。