



Title	Studies on the synthetic usage of novel halogenotin hydrideate complexes
Author(s)	諏訪, 敏弘
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42304
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	諏訪敏弘
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16178号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON THE SYNTHETIC USAGE OF NOVEL HALOGENOTIN HYDRIDE ATE COMPLEXES (新規ハロゲン化スズヒドリドアート錯体の合成的利用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 章夫
	(副査) 教授 野村 正勝 教授 村井 眞二 教授 井上 佳久 教授 池田 功 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗 教授 坂田 祥光 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、スズ上に求核性置換基を導入し、この求核性置換基をヒドリドに先立って攻撃させることにより、従来の金属ヒドリドを用いた還元反応とは全く異なる反応形式を確立し、新規な選択的還元反応を創出することを検討したものであり、緒論、本論3章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べている。

第1章では、ハロゲン化スズヒドリド錯体 ($\text{Bu}_2\text{SnClH-HMPA}$) が高いイミノ基選択性を持つことを述べており、その選択性はハロゲン置換基がスズから脱離することにより中間体としてイミニウム塩を形成し、イミノ基が活性化されることが原因であることを明らかにしている。さらに、高いイミノ基選択性を利用したケトンの還元的アミノ化を達成し、従来の方法では困難とされていた芳香族アミンを用いた還元的アミノ化を可能としている。本還元剤は分子内にホルミル基とエノン部位をもつ基質にも適用可能であり、還元的アミノ化を利用した複素環合成への展開を行っている。

第2章では、ヨウ化スズヒドリド (Bu_2SnIH) を用いた α, β -不飽和カルボニル化合物の選択的1,4-還元について述べている。活性種と考えられる Sn-H 結合を有するスズヒドリドアート錯体、 $\text{Li}^+[\text{Bu}_2\text{SnI}_2\text{H}]^-$ を合成することに成功し、各種 NMR スペクトルによりその構造の同定を行っている。本錯体還元剤はアピカル位に高い求核性を有するヨウ素置換基を持つため、ヒドリドに先立ってヨウ素置換基が求核攻撃を起こし、つづいて生成したヨウ化アルキル部位がヒドリドにより還元されるという、従来の金属ヒドリドとは全く異なった反応形式を持つ還元剤であることを明らかにしている。その特異な反応形式を利用し、 α, β -不飽和アルデヒドの選択的1,4-還元を達成している。

第3章では、カウンターカチオンを代えることにより、新しいスズヒドリドアート錯体、 $[\text{MgBr}]^+[\text{Bu}_2\text{SnBrIH}]^-$ を合成し、それを用いた還元反応について述べている。本錯体還元剤を用いて、 $\text{Li}^+[\text{Bu}_2\text{SnI}_2\text{H}]^-$ では不可能な α, β -不飽和エステルの還元を可能とし、さらにアルドール反応へと展開している。また、脂肪族アルキンのヒドロスタニル化において選択的な α -スタニル化を初めて達成している。

結論では、本研究で得られた成果、およびその意義についてまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、スズ上に求核性置換基を導入し、この求核性置換基をヒドリドに先立って攻撃させることにより、従来の金属ヒドリドを用いた還元反応とは全く異なる反応形式を確立し、新規な選択的還元反応を創出することを期待して行った検討の結果について述べられている。以下にその要約を示す。

- (1)ハロゲン化スズヒドリド錯体 ($\text{Bu}_2\text{SnClH-HMPA}$) が高いイミノ基選択性を持ち、その選択性はハロゲン置換基がスズから脱離することにより中間体としてイミニウム塩を形成し、イミノ基が活性化されるためであることが述べられている。さらに、高いイミノ基選択性を利用したケトンの還元的アミノ化を達成し、従来の方法では困難とされていた芳香族アミンを用いた還元的アミノ化を実現している。本還元剤は分子内にホルミル基とエノン部位をもつ基質にも適用可能であり、還元的アミノ化を利用した複素環合成へも展開されている。
- (2)ヨウ化スズヒドリド (Bu_2SnIH) を用いた α, β -不飽和カルボニル化合物の選択的 1, 4-還元について述べられている。活性種と考えられる Sn-H 結合を有するスズヒドリドアート錯体、 $\text{Li}^+[\text{Bu}_2\text{SnI}_2\text{H}]^-$ を合成することに成功し、各種 NMR スペクトルによりその構造の同定が行われている。本錯体還元剤はアピカル位に高い求核性を有するヨウ素置換基を持つため、ヒドリドに先立ってヨウ素置換基が求核攻撃を起こし、つづいて生成したヨウ化アルキル部位がヒドリドにより還元されるという、従来の金属ヒドリドとは全く異なった反応形式を持つ還元剤であることが明らかにされている。その特異な反応形式を利用し、 α, β -不飽和アルデヒドの選択的 1, 4-還元を達成されている。
- (3)カウンターカチオンを代えた新しいスズヒドリドアート錯体、 $[\text{MgBr}]^+[\text{Bu}_2\text{SnBrIH}]^-$ の合成、およびそれを用いた還元反応について述べられている。本錯体を用いて、 $\text{Li}^+[\text{Bu}_2\text{SnI}_2\text{H}]^-$ では不可能な α, β -不飽和エステルの還元が可能となり、さらにアルドール反応へと展開されている。また、脂肪族アルキンのヒドロスタニル化において選択的な α -スタニル化が初めて達成されている。

以上のように、本論文では、スズ中心上にハロゲン置換基を導入し、さらにアート錯体化することでハロゲン置換基の求核性を増大させ、これを求核種として反応させることにより、従来の還元剤とは異なった反応経路を持つ還元剤が見いだされている。すなわち、従来の金属ヒドリドではヒドリドが直接基質を攻撃するため、ヒドリドの反応性により選択性が決定される。これに対し、スズヒドリドアート錯体では、まずハロゲン置換基が基質を攻撃し、続いてヒドリドによる還元が起こるために、選択性を決定するのはハロゲン置換基の反応性となっている。したがって、このハロゲン置換基を代えることにより様々な選択性のコントロールが期待できる。また、カウンターカチオンの選択により反応性をコントロールすることも可能であり、非常に幅広い反応性の制御が期待できる。本論文で得られた方法論は、スズヒドリドの適応範囲を大きく拡大したが、他のスズ試薬へと応用できる可能性もあり、さらなる発展が期待される。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。