

Title	Control of Nucleophilicity of Organotin Reagents and Their Synthetic Application
Author(s)	加藤, 洋史
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48576">https://hdl.handle.net/11094/48576</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">〈a href="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">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	か とう ひろ ふみ 加 藤 洋 史
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 3 9 号
学位授与年月日	平成 19 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	Control of Nucleophilicity of Organotin Reagents and Their Synthetic Application (スズ求核種の反応性制御と合成的利用)
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 章夫  (副査) 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 神戸 宣明 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

### 論 文 内 容 の 要 旨

#### 第 1 章 スズ求核種による官能基選択的反応を利用したオキサゾリジノン合成

スズヒドリドやアシルスズによる官能基選択的付加とそれに続く求電子剤の添加と環化反応を高い立体選択性で達成した。

##### 1. $\text{Bu}_3\text{SnH}$ -HMPA 錯体を用いたワンポットオキサゾリジノン合成

$\text{Bu}_3\text{SnH}$ -HMPA 錯体を用いることで二官能性の  $\beta$ -アシル置換不飽和アルデヒドにおいてホルミル基選択的な還元が進行した。続いてイソシアナート、活性オレフィンなどの求電子剤と反応させることでワンポット複素環が得られた。各段階で HMPA の配位が優位に働くことを見出した。

##### 2. ハロゲン化アシルスズ種を用いた立体選択的なオキサゾリジノン合成

塩化ジブチルアシルスズ-HMPA 錯体を用いることで炭素-炭素結合形成を伴う複素環合成を達成した。さらに、クロチルトリブチルスズを用いる反応ではスズ求核種発生法の使い分けにより複素環側鎖の位置および立体選択性を自在に制御できることを見出した。

#### 第 2 章 ハロゲン化スズヒドリド錯体による還元的アミノ化を伴うピロール合成

$\text{Bu}_2\text{SnIH}$ -HMPA 錯体を用いた還元的アミノ化を経由するワンポットでの 2-モノ置換ピロール合成法を見出した。これはスズヒドリド錯体の高いイミン選択性とスズアミド錯体の高い求核性による反応であり、簡便かつ効率的なピロール合成を達成した。

#### 第 3 章 ヒドロシランを水素源としたハロゲン化スズヒドリド触媒による還元的アミノ化反応

ヒドロシランを水素源とし  $\text{Bu}_2\text{SnClH}$  を触媒的に作用させるカルボニル化合物の還元的アミノ化を非常に穏和な条件下で達成した。HMPA に代わる最適な添加剤としてピリジン *N*-オキシドを見出した。また、触媒反応とする

ことでこれまで問題となっていた塩基性の高いアミンを用いた反応などへ展開でき、既存の還元的アミノ化試剤と比べ、最も基質適用範囲の広い還元系が開発できた。

#### 第4章 触媒的なエノンの還元的アルドール反応

##### 1. ハロゲン化スズヒドリド触媒によるエノンの還元的アルドール反応

アルコール添加によって加速されるハロゲン化スズヒドリド触媒—ジフェニルシラン系によるエノンの還元的アルドール反応を見出した。高い官能基選択性とジアステレオ選択性を伴うアルドール反応を可能とし、求電子剤としてアルデヒドだけでなくケトンを用いた反応をはじめて達成した。

##### 2. 臭化インジウム/トリエチルシラン系によるエノンとアルデヒドの還元的アルドール反応

臭化インジウム触媒—トリエチルシラン系を用いることで非常に高いシン選択性でアルドール生成物を得ることができた。エノン、アルデヒドは芳香族、脂肪族に関わらず用いることができ、適用範囲の広い還元的アルドール反応を達成した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機スズ種の使い分けや、配位、金属交換などの手法を駆使して求核性を制御することにより、複素環化合物の合成、還元選択性の制御に基づく炭素—炭素結合形成反応についての検討結果を述べている。以下にその要約を示す。

(1)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ -HMPA 錯体による官能基選択的還元と、それに続く求電子剤の添加と環化反応によるワンポット複素環合成について示されている。各段階で HMPA の配位が優位に働くことが見出されている。さらに、塩化ジブチルアリルスズ—HMPA 錯体を用いることで炭素—炭素結合形成を伴う複素環合成を達成し、クロチルトリブチルスズを用いる反応ではスズ求核種発生法の使い分けにより複素環側鎖の位置および立体選択性を自在に制御できることも示されている。

(2)  $\text{Bu}_2\text{SnIH}$ -HMPA 錯体を用いた還元的アミノ化を経由するワンポットでの2-モノ置換ピロール合成法を見出している。これはスズヒドリド錯体の高いイミン選択性とスズアミド錯体の高い求核性による反応であり、簡便かつ効率的なピロール合成を達成している。

(3) ヒドロシランを水素源とし  $\text{Bu}_2\text{SnClH}$  を触媒的に作用させるカルボニル化合物の還元的アミノ化を非常に穏和な条件下で達成している。HMPA に代わる最適な添加剤としてピリジン *N*-オキsidを見出すとともに、触媒反応とすることで塩基性の高いアミンを用いる反応などへも展開できることを示している。

(4) アルコール添加によって加速されるハロゲン化スズヒドリド触媒—ジフェニルシラン系によるエノンの還元的アルドール反応について述べている。高い官能基選択性とジアステレオ選択性を伴うアルドール反応を可能とし、求電子剤としてアルデヒドだけでなくケトンを用いた反応をはじめて達成している。また、臭化インジウム触媒—トリエチルシラン系を用いることで非常に高いシン選択性でアルドール生成物を得ることも示されている。エノン、アルデヒドは芳香族、脂肪族に関わらず用いることができ、適用範囲の広い還元的アルドール反応を達成している。

以上のように、本論文は有機スズ種の使い分けや配位、金属交換などの手法による求核性の制御を見出している。さらに、多段階反応のワンポット化や触媒化による反応の簡略化、効率化を実現している。金属交換による触媒化という新たな活性化法はスズ求核種の適用範囲を拡大し、さらなる応用が期待できると考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。