

氏名(国籍)	おう 汪	れい 棣	(中 国)
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 3656 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理解物質科学研究科		
学位論文題目	Studies on Highly Selective Hydrostannylation of Alkynes and Alkenes with Lewis Acidic Hydrostannanes (Lewis 酸性を有するヒドロスタンナン類を用いるアルキンおよびアルケンの高選択的ヒドロスタンニル化反応に関する研究)		
主 査	筑波大学教授	工学博士	細 見 彰
副 査	筑波大学教授	工学博士	鍋 島 達 弥
副 査	筑波大学教授	理学博士	木 越 英 夫
副 査	筑波大学教授	理学博士	西 尾 建 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

有機スズ化合物は、安定で取り扱いが容易な有機金属化合物であり、外部因子により、その反応を精密に制御することができる。このため、有機スズ化合物の効率的合成と合成反応剤としての利用が活発に研究されてきた。本研究では、Lewis 酸性を有するヒドロスタンナン類と極性官能基を有するアルキンやアルケンを用いることで、極性官能基のスタンニル基への分子内配位を利用したラジカル的ヒドロスタンニル化反応の位置および立体制御を発見した。これによって極性官能基を有する有機スズ化合物の高位置および高立体選択的合成を新たに開発した。

第一章では、ジブチルクロロスタンナンを用いるプロパルギルアルコールおよびエーテルの位置および立体選択的ヒドロスタンニル化反応の新たな発見をした。即ち、プロパルギルアルコールとジブチルクロロスタンナン (BU_2SnClH) の反応について検討したところ、ラジカル開始剤としてトリエチルボランを用いて低温で反応を行うと、ヒドロスタンニル化が高位置および高立体選択的に進行することを明らかにした。粗生成物にブチルリチウムを作用させ、ビニルスタンナンを良好な収率で単離した。反応の適用範囲について検討したところ、 γ 位に置換基がないプロパルギルアルコールの反応は、高位置および高立体選択的に進行することがわかった。一方、 γ 位に置換基を有する基質の反応では、高位置選択性を達成できないことも明らかにした。

第二章では、ジブチルクロロスタンナンと塩化リチウムを用いるプロパルギルアルコールおよびエーテルの高位置および高立体選択的ヒドロスタンニル化反応を達成することに成功した。ヒドロスタンニル化を行い、得られた反応溶液にパラジウム触媒、テトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF)、ヨードベンゼンを作用させ、立体化学を維持した *Z* 体および *E* 体のアリアル化生成物を良好な収率で得、パラジウム触媒によるクロスカップリング反応により、生成するビニルスタンナン類の合成的有用性を明らかにした。

第三章では、ジブチルスタンニルトリフラートを用いるアルキノール類の高位置および高立体選択的ヒドロスタンニル化反応を開発した。Lewis 酸性の高いヒドロスタンナンとしてジブチルスタンニルトリフラー

ト ($\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})\text{H}$) を用いたところ、ヒドロスタンニル化が室温で高位置および高立体選択的に進行し、ほぼ (*Z*) - 体のみを与えた。また、この場合、 γ 位に置換基を有するプロパルギルアルコールやプロパルギルエーテルに対しても高位置および高立体選択性が発現した。このようにスズ上の Lewis 酸性を上げることで、高度な位置制御が可能となる新しい事実を明らかにした。

第四章では、ジブチルスタンニルトリフラートを用いるアリルおよびホモアリルアルコールの高ジアステレオ選択的ヒドロスタンニル化反応を新たに開発した。アリルアルコールと $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})\text{H}$ との反応を行ったところ、粗生成物のブチル化後に、 γ - スタンニルアルコールが *syn* 選択的に得られた。立体選択性は α 位の置換基によって大きく変化し、嵩高い置換基の場合、*syn* 選択性が向上することを見つけた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

綿密な研究計画の立案と注意深い実験の結果成し遂げた本研究では、Lewis 酸性を有するヒドロスタンナン類と極性官能基を有するアルキンやアルケンを用いることで、極性官能基のスタンニル基への分子内配位を利用したラジカル的ヒドロスタンニル化反応の位置および立体制御を発見した。これによって極性官能基を有する有機スズ化合物のラジカル的高位置および高立体選択的合成を新たに開発した。新たにラジカル反応を巧みに利用して新規有機合成反応を展開したことになる、本研究ではこれまでにない発想によって、極性置換基の効果をラジカル反応に新たに取り入れたことになり、今後のラジカル反応を用いる炭素-炭素結合形成反応に大きい影響を与えるものと期待される。官能性置換基の影響を受けにくいラジカル反応を用いて、新しい反応を見つけている。特に、Lewis 酸性の高いヒドロスタンナンとしてジブチルスタンニルトリフラート ($\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})\text{H}$) を用いる新規ラジカル的ヒドロスタンニル化反応の立体選択的有機合成反応の開発を行い、その特徴および適用範囲を明らかにした。本論文は高活性で制御しにくいラジカル活性種を用いてその生成と制御を行い、さらには有機合成化学への応用する観点から研究し、ラジカル反応を用いる実用的規模の合成反応を達成した研究として価値がある。ラジカル反応の新しい反応性を解明したことにより基礎化学に貢献したばかりでなく、その有機合成化学への展開についても多大の貢献をした。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。