

氏 名	なか お よし あき 中 尾 佳 亮
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3815 号
学位授与の日付	平 成 17 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the Carbostannylation Reaction of Dienes (ジエンのカルボスタニル化反応に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 檜 山 爲 次 郎	教 授 大 寫 幸 一 郎	教 授 杉 野 目 道 紀
--------	------------------------	---------------	---------------

論 文 内 容 の 要 旨

カルボメタル化反応とは、炭素—炭素不飽和結合特にアセチレンに有機基と金属を付加させる反応であって、炭素—炭素結合ならびに炭素—金属結合を同時に立体選択的に形成させることが可能であるため、極めて有用な有機合成手法である。ジエンがこの反応に利用できれば、有機合成上有用なアリルメタルやアルケニルメタルが原子効率的に調製できるはずであるが、反応性の高い有機金属化合物に限られていて一般性がなかった。また、カルボメタル化を連続的に実施できれば、複雑な炭素骨格が一挙に組み上げられると予想できるが、これまで報告例がなかった。本論文は、ニッケル触媒を有機スズ化合物に用いて1,3-および1,2-ジエンのカルボスタニル化反応を達成し、さらに1,2-ジエンとアルキンの連続的カルボスタニル化反応に展開し、こうして得た有機スズ化合物の合成的に利用した研究成果をまとめたものであり、以下の5章から構成されている。

第1章は序論であり、カルボメタル化反応の意義、ジエンのカルボメタル化反応、異なる不飽和化合物のタンデムカルボメタル化反応、アルキンのカルボスタニル化反応について歴史的背景が論じられたのち、本研究で得られた成果が要約されるとともに当該分野の研究について総括されている。

第2章では、ニッケル触媒を用いるアシルスズの1,3-ジエンへの1,4-シス付加によってさまざまな官能基を有するアリルスズの立体選択的合成が述べられている。まだ酸素に対して敏感で調製・取り扱いに注意を要するアシルスズを、 α -アルコキシアルケニルスズの加水分解や、 α -シロキシビニルスズとアルデヒドアセタールとのアルドール型縮合によって調製し、これを単離せずに同一反応容器中で1,3-ジエンのアシルスタニル化を行なう方法が述べられている。合成されたアリルスズは、二塩化ジブチルスズとのトランスメタル化のち、カルボニル酸素のスズ原子への分子内配位を活用してアルデヒドや酸塩化物と位置選択的に収率よく反応することが述べられている。またPd触媒によるアルキンのアリルスタニル化によって、さらに複雑な骨格を有するアルケニルスズに変換できることも示されている。

第3章では、第2章と同様の反応条件において、アシルスタニル化が1,2-ジエンの内部二重結合に選択的に進行して、さまざまな3-アシル-2-スタニル-1-アルケンを生成する新事実が述べられている。これらのアルケニルスズは、クロスカップリング反応や二重結合の異性化によって種々の共役および非共役エノンに立体選択的に変換できる。ここでもカルボニル酸素とスズの分子内相互作用が異性化の立体選択性を制御することが明示されている。第2章に記載の方法によって調製したアシルスズも、単離せずに本反応に直接利用できることが示されている。

第4章では、ニッケル触媒によるアルケニルスズの1,2-ジエンへの付加反応について述べられている。この反応は配位子によって位置選択性を制御することができる。すなわち、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(dppp)を用いると1,2-ジエンの内部二重結合に付加が起こって3-アルケニル-2-スタニル-1-アルケンが合成できる。一方、dpppのリン上のフェニル基をメチル基に代えると、付加の位置選択性が逆転してアルケニルスズの(Z)-体が立体選択的に得られる。生成物の共役系はクロスカップリング反応によってさらに拡張できる。また酸化的ホモカップリングによって得られる2,3-ビス(アルケニルメチル)-1,3-ブタジエンは、さまざまな環化反応によって多官能性ポリアセン骨格に変換できること

が示されている。

第5章では、第4章で述べた1,2-ジエンのアルキニルスタニル化を1,2-ジエンとアルキンの炭素—スズ結合への連続挿入による連続的アルキニルスタニル化反応に発展させた結果が述べられている。この反応によって、可能な異性体48種類のうち、単一のタンデムアルキニルスタニル化体が選択的に合成できるうえ、配位子を適宜選択することによってアルケニルスズ部位の立体化学が制御できる。例えば、[2-(ジメチルアミノ)フェニル]ジフェニルホスフィンを用いると(*Z*)-アルケニルスズが得られ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィンやジフェニル(2-ピリジル)ホスフィンを用いると(*E*)-アルケニルスズが選択的に得られる。またビススタニルアセチレンの反応では、スズ上のアルキル基の大きさによって反応形式が制御できる。すなわち、トリブチルスタニルでは一方の炭素—スズ結合のみが反応し、トリメチルスタニル体では両末端で反応が進行してテトラエンイン骨格が一挙に構築できる。タンデムアルキニルスタニル化体もクロスカップリング反応によって、さらに炭素鎖を伸長させることが可能である。反応機構を検討するために実施したニッケル錯体とアルキニルスズとの等量反応によって、炭素—スズ結合にニッケルが酸化的付加する事実が分光学的に確かめられている。さらにこの酸化的付加体が1,2-ジエン選択的に反応すること、および触媒反応における副生成物として1,2-ジエンのアルキニルスタニル化体が若干生じることから、1,2-ジエン、アルキンの順に挿入が起こって反応が進行する反応機構が提唱されている。

論文審査の結果の要旨

カルボメタル化反応は、炭素—炭素不飽和結合特にアセチレンに有機基と金属を付加させる反応である。これは炭素—炭素結合ならびに炭素—金属結合を同時に立体選択的に形成させることが可能であるため、極めて有用な有機合成反応である。しかし、ジエンのカルボメタル化反応には適用できる有機金属化合物やジエンそのものに大きな制約があった。本論文は、官能基選択性に優れている有機スズ化合物をさまざまな1,3-および1,2-ジエンへ付加させる反応を合成化学的に意義ある水準で達成し、さらに1,2-ジエンとアルキンを連続的にカルボスタニル化させる反応を実現し、こうして得た有機スズ化合物を有機合成に利用できることを示したものであり、得られた成果は次の3点に要約できる。

1. ニッケル触媒を用いてアシルスズを1,3-ジエンに付加させる反応を見つけ、種々のアシル基とスズ官能基を同時に1,4-シス付加させることに成功した。さまざまな官能基をもつアシルスズが立体選択的に合成できることを示している。得られたアシルスズをアルデヒドや酸塩化物などの求電子剤と反応させると、カルボニル酸素がスズへ分子内配位することによって、通常のアシルスズでは達成できない高反応性と高位置選択性が実現できる。
2. アシルスズやアルキニルスズをニッケル触媒存在下、1,2-ジエンに付加させる反応を見つけている。しかも、配位子を適宜選択することによってこれらの反応の位置選択性を制御することにも成功した。生成物は、クロスカップリング反応やホモカップリング反応によってエノンやエンイン化合物に変換できるのみならず、いろいろな置換基を有するポリアセン骨格の合成にも応用できることが示されている。
3. 上記知見をもとに、アルキニルスズを1,2-ジエンとアルキンに連続的に付加させるタンデムカルボスタニル化反応を達成した。ここでも配位子に応じてアルケニルスズ部位の立体化学を制御できることを示している。

以上本論文は、1,2-ジエンおよび1,3-ジエンのカルボスタニル化反応とタンデムカルボスタニル化反応を初めて達成したうえ、これら生成物を利用すると他の方法では合成困難な炭素骨格が簡単に構築できることを示しており、学術上および実際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成16年11月22日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。