

| | |
|--------------|--|
| Title | THE DEVELOPMENT OF TRANSITION METAL-CATALYZED REACTIONS USING ORGANIC SULFIDES AND SELENIDES |
| Author(s) | 國安, 均 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | ETD |
| URL | https://doi.org/10.11501/3065893 |
| DOI | 10.11501/3065893 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|------------|--|
| 氏名 | くにやま ひとし 國 安 均 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 第 1 0 7 2 2 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 5 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 | THE DEVELOPMENT OF TRANSITION METAL-CATALYZED REACTIONS USING ORGANIC SULFIDES AND SELENIDES (有機硫黄、セレン化合物を用いる遷移金属触媒反応の開発) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 園田 昇 (副査) 教授 松田 治和 教授 黒沢 英夫 教授 村井 眞二 教授 大城 芳樹 教授 竹本 喜一 教授 坂田 祥光 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、16族のヘテロ原子である硫黄、またはセレンを含む化合物と遷移金属触媒とを組み合わせた新反応の開発を目的として行った研究の成果をまとめたものであり、緒言と本論 4 章、および総括よりなっている。

緒言では、本研究の背景と目的、ならびに研究成果の概要について述べている。

第 1 章では、ジスルフィドまたはジセレニドとアセチレン類との反応にパラジウム触媒を用いることにより、立体選択的にシス体のビシナルジチオアルケン、およびビシナルジセレノアルケン類が得られることを述べている。

第 2 章では、第 1 章で見いだした反応を一酸化炭素の共存下で行うことによりカルボニル化が同時に進行し、アセチレン類への位置選択的なカルボニル基の導入を伴う、ジスルフィドまたはジセレニドの立体選択的付加が起ることを示している。さらにこの反応を利用してプロパルギルアルコール類からラクトンが一挙に合成できることを示している。

第 3 章では、得られたカルボニル化生成物のスズヒドリドによる還元反応にパラジウム触媒が高い活性を有することを示し、温和な反応条件下、官能基選択的にチオエステルおよびセレノエステル部位をホルミル基に変換することが可能であることを述べている。

第 4 章では、チオール、およびセレノールのアセチレン類への付加反応において、パラジウム、白金、およびニッケルなどの錯体が位置選択的な付加の有効な触媒となることを示している。さらに、14族原子と16族原子との結合を有するシリルセレニドおよびゲルミルセレニドに関しても、遷移金属触媒を活用することにより、アセチレン類に位置および立体選択的に付加させ得ることを明らかにしている。

総括では、上記の結果をまとめるとともに、本研究で得られた成果の意義について述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

一般に、硫黄やセレンなどのヘテロ原子を含む化合物は遷移金属に強く配位するため、金属の触媒活性を消滅させるいわゆる触媒毒と認識されている。

本論文は、硫黄およびセレンを含む化合物と遷移金属触媒とを組み合わせた新反応の開発を目的として、基質、触媒、

反応条件等を詳細に検討した結果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次のようになる。

- (1) ジスルフィドおよびジセレニドとアセチレン類との反応をパラジウム触媒存在下で行うことにより、立体選択的にそれぞれシス体のビシナルジチオアルケンおよびビシナルジセレノアルケンが得られることを見いだしている。
- (2) 上記の反応を一酸化炭素存在下で行うことにより、カルボニル基の導入を伴うジスルフィドまたはジセレニドの立体選択的付加反応が起り、チオエステルまたはセレノエステル誘導体が生成することを見いだしている。さらにこの反応を利用することにより、プロパルギルアルコール類からブテノリド誘導体を直接合成する方法を開発している。
- (3) 上記のカルボニル化により得られるチオエステル類およびセレノエステル類を、パラジウム錯体を触媒としてトリブチルスズヒドリドで還元することにより、これらエステル基をホルミル基に官能基変換できることを示している。
- (4) チオール類、およびセレノール類のアセチレン誘導体への付加反応が、パラジウム、白金、またはニッケル錯体を触媒とすることにより効率よく進行することを見だし、さらにシリルセレニドおよびゲルミルセレニド類もアセチレン類に対し、位置および立体選択的に付加することを明らかにしている。

以上の成果は、今まで困難と考えられてきた遷移金属触媒によるスルフィド類、セレニド類のアセチレン化合物への付加反応が、反応系および触媒を適切に選択することにより可能であることを明らかにし、それを応用する新しい合成法を開発したもので、有機合成化学および触媒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。