

Title	STUDIES ON THE ORGANIC REACTIONS BASED ON THE CHARACTERISTICS OF SELENIUM AND TELLURIUM
Author(s)	神戸, 宣明
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2399
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 5 】

氏名	かん 神	べ 戸	のぶ 宣	あき 明
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	5	2	6
学位授与の日付	昭和56年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	セレンおよびテルルの特性を利用する有機反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	園田	昇	
	(副査) 教授	松田	治和	教授 大平 愛信 教授 阿河 利男
	教授	竹本	喜一	教授 笠井 暢民 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は、セレンおよびテルルとそれらの誘導体の有機反応への利用をはかり、かつ合成化学的に有用な方法の開発を目的として行われた研究の成果を述べたものであり、その内容は緒論と本論4章よりなっている。

緒論では、セレン、テルルおよびそれらを含む化合物の化学とその利用について概観し、本研究の背景ならびに目的と意義について述べている。

第1章では、テルル存在下、アミンと一酸化炭素との反応を検討した結果について述べ、テルルがアミン類のカルボニル化反応の触媒となることを明らかにしている。本反応は無溶媒で進行し、尿素、水素とともにホルムアミドを生成する。160℃以下の反応では、尿素と水素の生成量は等モル関係にあり、本カルボニル化が、尿素生成反応とホルムアミド生成反応の2つの競争反応よりなりたつことを明らかにしている。

第2章では、テルル化水素と種々の有機化合物との反応について詳しく検討した結果を述べ、テルル化水素が芳香族ニトロ化合物およびその関連化合物に対する新しい還元剤となることを明らかにしている。さらにテルル化水素のカルボニル化合物に対する還元能力を明らかにするとともに、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物における炭素—炭素二重結合の新しい高選択的還元法を確立している。

第3章では、光照射下、セレン化水素と種々のカルボニル化合物との反応について詳述し、セレン化水素の高い還元能力を明らかにしている。すなわち光励起三重項カルボニルとセレン化水素との反応では還元反応が進行し、対応するアルコールを与え、通常的光還元生成物であるピナコール誘導体をほとんど生成しないことを示し、この結果より中間体であるケチルラジカルに対してセレン化水素

が高い水素供与性を有することを明らかにしている。またセレン化水素がアルキルおよびアシルラジカルをも効率よく捕捉することを明らかにし、さらに γ -水素を有するフェニルアルキルケトンとの光反応において、1,4-ビラジカルがセレン化水素により効果的に捕捉される事を見出している。またメタノール中、セレン化水素とアルキルラジカルの反応速度定数は $1.6 \times 10^8 / \text{Ms}$ 程度であり、非常に速い反応であることを明らかにしている。

第4章では、一酸化炭素のもつ還元能の新しい利用に関する研究の結果を述べ、セレン、水、一酸化炭素からのセレン化水素の新しい合成法を完成するとともに、白金黒共存下で本反応が水性ガス転換反応として利用できることを示している。

最後に本研究の成果について総括している。

論文の審査結果の要旨

異種元素ならびにその誘導体の化学的特性を利用する有機反応は、高選択的合成を達成する手段を提供するものとして、近年有機合成化学の分野において注目されるところである。

本論文は、セレンおよびテルルの化学的特性を検討し、それらの特性を活かした有機反応を開拓し、有機合成への利用の可能性を提示したものである。

すなわち、テルルがアミン類の一酸化炭素によるカルボニル化反応の触媒になることを明らかにし、尿素類とホルムアミド類の新しい合成法を確立している。またテルル化水素が種々の有機化合物に対し還元性を示すことを明らかにし、テルル化水素を用いるニトロ化合物、カルボニル化合物の還元法を提示するとともに、 α, β -不飽和カルボニル化合物における炭素-炭素二重結合の新しい選択的還元法を確立している。

さらにセレン化水素の還元能力について検討し、光励起カルボニル化合物の相当するアルコールへの還元反応が容易に進行すること、ならびにセレン化水素がアルキルおよびアシルラジカルに対し高い水素供与性を有していることを明らかにしている。また元素セレン、水、一酸化炭素からセレン化水素を簡便に合成する方法を完成するとともに、セレン-白金黒を触媒とすることにより、温和な条件下で容易に水性ガス転換反応が生起することを示している。

以上のように、本論文はセレン、テルルおよびその誘導体の化学的性質を解明し、それにもとづいて種々の有用な合成反応を提示したものであり、有機合成化学の基礎および応用の分野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。