



| | |
|--------------|---|
| Title | STUDIES ON CARBON MONOXIDE-SELENIUM REACTION SYSTEM |
| Author(s) | Ogawa, Akiya |
| Citation | 大阪大学, 1985, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/24542 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【3】

| | | | | |
|---------|--------------------------------|----------|----------|---|
| 氏名・(本籍) | お | がわ | あき | や |
| | 小 | 川 | 昭 | 弥 |
| 学位の種類 | 工 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 第 | 6855 | | 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和60年3月25日 | | | |
| 学位授与の要件 | 工学研究科 応用精密化学専攻 学位規則第5条第1項該当 | | | |
| 学位論文題目 | 一酸化炭素 — セレン反応系に関する研究 | | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 園田 昇 | | | |
| | 教授 松田 治和 | 教授 阿河 利男 | 教授 笠井 暢民 | |
| | 教授 大平 愛信 | 教授 竹本 喜一 | | |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、一酸化炭素の有機合成への利用を目的とし、典型元素であるセレンと一酸化炭素との組み合わせによる反応系を合成反応に応用した研究成果をまとめたもので、緒論、本論3章、および結論から成っている。

緒論では、本研究の目的と概要を述べている。

第1章では、セレンにより活性化された一酸化炭素による炭素求核種の新しいカルボニル化反応について述べ、*O*-ヒドロキシアセトフェノンおよびその誘導体は、相当するエノラートアニオンのカルボニル化をへて容易に4-ヒドロキシクマリン類に変換されることを示している。

第2章では、一酸化炭素-セレン反応系に水を共存させることにより、有機化合物の還元をおこなうことができることを見出し、さらに本還元反応が触媒量のセレンにより進行することを明らかにしている。また本還元系を利用することにより、ジセレニド、ジスルフィド等の相当するセレノール、チオールへの還元が容易に生起すること、ならびに基質として α 、 β -不飽和カルボニル化合物を共存させることにより還元生成物を単離することなくマイケル付加体を合成できることを見出している。

第3章では、一酸化炭素-セレン-水の反応により系中で生成したセレン化水素を直接ニトリル類と反応させることにより、一段でセレノアミド類が合成し得ることを見出し、一般的なセレノアミド類の新規合成法を完成している。また、セレノアミド類の反応性について検討し、セレノアミドがエポキシド類の対応するオレフィン類への立体特異的脱酸素反応試薬となることを見出している。さらにセレノアミドとアルデヒド類との反応により、分子内に酸素、窒素、セレンを含む新しい複素環化合物を合成し得ることを示している。

結論では、一酸化炭素－セレン反応系について得た重要な知見を総括し、セレンによる一酸化炭素の活性化とそれによる炭素求核種への一酸化炭素の導入、ならびに水の存在により還元反応が可能なことを強調し、本研究で見出された諸反応の合成化学上の意義を述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は一酸化炭素の合成化学的利用の新方法を開発することを目的として行なわれた研究の結果をまとめたもので、その主な成果は以下のとおりである。

- (1) 一酸化炭素をセレンで活性化することにより、アリールアルキルケトン類のカルボニル基に隣接する脂肪族炭素上にカルボニル化反応を生起させ得ることを明らかにし、これにより *o*-ヒドロキシアセトフェノン類から、4-ヒドロキシクマリン類を合成する新しい方法を完成している。
- (2) 一酸化炭素－水系に触媒量のセレンを存在させることにより、種々の有機化合物の還元が可能なことを見出し、この還元が系中で発生するセレン化水素に基づくことを明らかにしている。
- (3) 一酸化炭素、セレンおよび水を反応させて生成するセレン化水素を直接系中でニトリル類と反応させることにより、セレンアミド類の簡便な合成法を確立している。
- (4) セレンアミド類の反応性について種々の知見を明らかにするとともに、セレンアミドがエポキシドの立体特異的脱酸素化試剤として利用できることを示している。
- (5) セレンアミドとアルデヒドとの反応により分子内に酸素、窒素、セレンを含む新しい複素環化合物を合成し得ることを明らかにしている。

以上のように本論文は一酸化炭素－セレン系を利用する官能基の導入と変換、ならびにその根底となる触媒反応、合成反応に関して数多くの重要な知見を与えるものであり、その成果は学術的にも工業的にも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。