Osaka University Knowledge Archive

Title	ケイ素と硫黄によって安定化されたカルバニオンによる合成化学的研究
Author(s)	石川, 美憲
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33226
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【8】

氏名・(本籍)	石川美憲（いしかわ みのり）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5643 号
学位授与の日付	昭和57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	**ケイ素と硫黄によって安定化されたカルバニオンによる合成化学的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 阿河 利男 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 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

本論文はケイ素と硫黄によって安定化されたカルバニオンの有機合成化学的応用面の開発に関する研究をまとめたものであり，その内容は緒論，本論4章，および結論からなっている。

第1章緒論では，本研究の背景を概説するとともに，著者が行った研究の目的および意義について述べている。

第2章では，ケイ素とスルフェニル基によって安定化されたカルバニオンとアミドとの反応による多官能性オレフィン形成反応を検討している。その結果，従来簡便な合成法がなかったβ-アミノビニルスルフィドの新合成法を確立している。

第3章では，ケイ素とスルフェニル基によって安定化されたカルバニオンとエステル，酸無水物，尿素，炭酸エステルなどとの反応を比較検討し，ヘテロ原子の影響による反応様式の相異を解明するとともに，尿素や炭酸エステルとの反応が隣接官能基を有するビニルスルフィドの合成に応用し得ることを見出している。

第4章では，β-アミノビニルスルフィドの有機合成への応用面開拓を目的として種々の試薬との反応を検討し，本化合物が多様な反応性を示すことを明らかにしている。特にこのビニルスルフィドが合成化学的に有用なスルフェニル基を導入するエナミン試薬として利用し得ることを示している。

第5章では，前章までの結果を基礎としてβ-アミノビニルスルホンの簡便な合成法の開発とその反応性の解明を行っている。特にケイ素によって安定化されたカルバニオンを利用するオレフィン形成反応がスルホン誘導体についても優れた方法であることを明らかにしている。また，β-アミノビニルスルホンがビニルアニオン前駆体になるという新しい事実を見出し，これによる炭素－炭素結合形成

反応開発の可能性を示唆している。

結論は本論文の総括で以上の研究結果をまとめ，その合成化学的意義を述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，硫黄原子のもつ化学的特性と，ケイ素によって安定化されたカルバニオンの反応性に着目し，ケイ素と硫黄によって安定化されたカルバニオンの有機合成化学への応用開発を目的とした研究をまとめたものである。特に従来殆んど研究されていないアミドなどの酸誘導体とシリルカルバニオンの反応を系統的に検討し，多官能性オレフィンの合成ルートを見出すなど多くの成果をあげている。主な成果を要約すると次のとおりである。

1）ケイ素とスルフェニル基によって安定化されたカルバニオンとアミドとの反応により，多官能性オレフィンであるβ-アミノビニルスルフィドの簡便な新合成法を確立している。

2）アミド以外の各種酸誘導体との反応を検討し，ヘテロ原子の影響により反応様式が相異することを明らかにしている。さらに尿素や炭酸エステルとの反応中間体を利用し官能基を有するビニルスルフィドの合成ルートを開発している。

3）β-アミノビニルスルフィドが多様な反応性を示すことを明らかにしている。特に本化合物が合成化学上有用なスルフェニル基導入試薬として広い応用面をもつことを明らかにしている。

4）ケイ素とスルホニル基によって安定化されたカルバニオンを用いるβ-アミノビニルスルホンの簡便合成法を確立するとともに，この種のカルバニオンの応用面を拡張している。

5）β-アミノビニルスルホンの反応性を明らかにするとともに本化合物がビニルアニオン前駆体になるという新しい事実を見出し，炭素－炭素結合形成反応への応用の可能性を明らかにしている。

以上のように，本論文はケイ素と硫黄によって安定化されたカルバニオンの合成化学的応用面を確立し，かつ，従来未解明であった各種酸誘導体のシリルカルバニオンに対する反応性を解明したものであり，合成化学的にも，また精密工業化学的にも貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。