



Title	STUDIES ON ELECTROPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS WITH PHENYLTHALLIUM CROWN ETHER COMPLEXES
Author(s)	垣内, 史敏
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3065891">https://doi.org/10.11501/3065891</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	かき うち ふみ とし 垣 内 史 敏
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 7 2 0 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	STUDIES ON ELECTROPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS WITH PHENYLTHALLIUM CROWN ETHER COMPLEXES (フェニルタリウムクラウンエーテル錯体による求電子置換反応に 関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 井 眞 二 (副査) 教 授 松 田 治 和    教 授 園 田 昇    教 授 黒 沢 英 夫 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、フェニルタリウムクラウンエーテル錯体による求電子置換反応に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論 4 章、総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特に無機のタリウムイオンと芳香族化合物との反応に関するこれまでの研究例を論評している。さらに本研究の概略についてもあわせて述べている。

第 1 章では、フェニルタリウム-18-クラウン-6 錯体とフェノール類およびアニリン類との反応において、タリウム置換は水酸基またはアミノ基に対してパラ位のみで進行することについて述べている。また、還元性の高い基質との反応においても、従来の酸化反応ではなくタリウム置換が進行することを述べ、3 価のタリウムイオンにフェニル基とクラウンエーテルを導入することにより、タリウムの酸化力が弱められることを明らかにしている。

第 2 章では、複素環芳香族化合物との反応の結果について述べている。ピロール類、チオフェン類、フランとは、ヘテロ原子に対して  $\alpha$  位でタリウム置換反応が進行することを示している。

第 3 章では、フェニルタリウムクラウンエーテル錯体とテトラオルガノシランとの反応の検討を行った結果を述べている。フェニルタリウム-18-クラウン-6 錯体とベンジル、フェニル、およびビニルトリメチルシランとの反応で高選択的にケイ素-メチル結合が切断され、タリウム-メチル結合をもつ錯体が生成することを明らかにしている。また、分子内に水酸基を有するケイ素化合物との反応では、メチル基をアルコキシ基に選択的に変換できることを明らかにしている。

第 4 章では、フェニルタリウム-18-クラウン-6 錯体と種々の基質との反応により生成した錯体について、タリウム-炭素結合のイオン性をタリウム核とフェニル基のオルト水素とのカップリング定数を比較検討することにより評価できることを述べている。

総括では、従来合成が困難であった非対称のジオルガノタリウム化合物が効率良く合成できること、および生成した錯体中のタリウム-炭素間の結合のイオン性を分光学的手法を用いて評価できることを総括するとともに、これらの知見が有機金属化学の発展に寄与することが期待されることを述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ジカチオン性フェニルタリウムクラウンエーテル錯体を用いた芳香族化合物、複素環芳香族化合物、および有機ケイ素化合物への求電子置換反応による非対称ジオルガノタリウム化合物の新しい合成法の開発を目的とした研究の結果をまとめたものである。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) フェニルタリウム-18-クラウン-6 錯体とフェノール類およびアニリン類との反応を検討し、非対称ジオルガノタリウム化合物の効率的な合成法を確立している。さらに、タリウム置換反応が高選択的に電子供与基に対してパラ位でのみ進行していることを明らかにしている。
- (2) フェニルタリウム-18-クラウン-6 錯体と複素環芳香族化合物との反応について検討し、タリウム上にフェニル基と複素環基の両者を有する新しい型の錯体の合成法を確立している。また、ピロール類、チオフェン類、およびフランとの反応では、タリウム置換が $\alpha$ 位でのみ起こることを明らかにしている。
- (3) フェニルタリウムクラウンエーテル錯体とトリメチルシリル基を有する有機ケイ素化合物との反応では、高選択的にケイ素-メチル結合が切断されることを明らかにしている。さらに、フェニルタリウムクラウンエーテル錯体によるケイ素-メチル結合切断反応を有機合成化学的立場から検討し、ケイ素上のメチル基をアルコキシ基に変換できることを明らかにしている。
- (4) ジオルガノタリウム化合物におけるタリウム-炭素結合のイオン性を分光学的手法を用いて評価できることを明らかにし、タリウム-炭素結合のイオン性の傾向が環の大きさやヘテロ原子の種類により大きく変化するという知見を得ている。

以上のように、本論文は、従来合成困難であった非対称ジオルガノタリウム化合物の効率的な合成法、およびそれら錯体におけるタリウム-炭素結合の結合性の評価方法を確立したことを述べたものである。これらの成果は、有機タリウム化学関連分野だけでなく、広く有機金属化学や合成化学の分野に対して貢献することが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。