



Title	セレンー酸化炭素によるカルボニル化を利用する複素還化合物の合成に関する研究
Author(s)	吉田, 統
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35899">https://hdl.handle.net/11094/35899</a>
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、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	吉 田 統
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 8156 号
学位授与の日付	昭和 63 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	セレンー一酸化炭素によるカルボニル化を利用する複素環化合物の合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 園田 昇 教授 松田 治和 教授 村井 真二 教授 大平 愛信 教授 大城 芳樹 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、一酸化炭素、アミンの反応により生成するカルバモセレノアートの反応性に着目し、二官能性アミン類からの含窒素複素環化合物の簡便な合成法の確立を目的とした研究の成果をまとめたもので、緒論、本論 3 章、および結論から構成されている。

緒論では、本研究の目的および意義を述べている。

第 1 章では、芳香族ジアミン類のカルボニル化反応を検討した結果を述べている。すなわち一酸化炭素加圧下、量論量のセレンを反応剤とする 5 ~ 7 員環状尿素誘導体の効率的な合成法を開発し、また、適当な酸化剤を共存させることにより触媒量のセレン存在下、同様のカルボニル化反応を生起させ、5 ~ 6 員環状尿素誘導体を高収率で合成できることを明らかにしている。さらに 2-(2-アミノエチル)アニリンのカルボニル化反応において、用いるセレンの量が分子内及び分子間反応の選択性に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、その反応過程の解明を行うとともに、それをもとにして環状尿素誘導体および非環状尿素誘導体の選択的合成法を完成している。

第 2 章では、上記の知見をもとにしてアミノアルコール類のカルボニル化反応を検討し、種々の 5 ~ 8 員環ウレタンの選択的合成法を開発するとともに、本反応系がアミノチオールからの環状チオウレタンの合成にも応用できることを示している。

第 3 章では、本反応系 (Se/CO) を用いて新規含セレン複素環化合物の合成を検討した結果を述べている。o-シアノアニリンまたは、o-アミノアセトフェノンを一酸化炭素加圧下、過剰のセレンと反応させることにより、対応するセレノキシキナゾリノンおよびベンゾセレナジノンが得られることを明らかにし、これらの効率的合成法を確立している。

結論では、遷移金属触媒、一酸化炭素によるN-カルボニル化反応では合成困難であった種々の含窒素複素環化合物が、本反応系を利用することにより高選択的かつ高収率で合成されることから、本反応の合成化学的意義が極めて高いことを示している。

### 論文の審査結果の要旨

一酸化炭素の合成化学的利用法の開発は、資源有効利用の立場から有機合成における重要な課題である。本論文はセレン、一酸化炭素、アミンの反応により生成するカルバモセレノアート類の反応性を明らかにし、その反応特性をもとにして二官能性アミン類からの含窒素複素環化合物の合成法を検討したものであり、次の成果を得ている。

- (1) 一酸化炭素と芳香族ジアミン類のカルボニル化反応を検討し、セレンを反応試剤または触媒として用い、分子内環化により5～7員環状尿素誘導体の効率的合成法を確立している。また本反応の反応過程を明らかにするとともに、それに基づいて分子間反応のみを生起させ非環状尿素類を選択的に合成する方法を完成している。
- (2) アミノアルコール類の、一酸化炭素—セレンによるカルボニル化反応を検討し、種々の5～8員環ウレタン類の高選択的合成法を開発するとともに、本法がアミノチオールからの環状チオウレタンの合成にも適用できることを示している。
- (3) 一酸化炭素—セレン反応系を利用する含セレン複素環化合物の合成を検討し、o-シアノアニリンおよびo-アミノアセトフェノンから、それぞれセレノキシキナゾリノンおよびベンゾセレナジノンを合成する効率的合成法を確立している。

以上のように、本論文はセレン—一酸化炭素によるN-カルボニル化を基軸とする反応を応用して、種々の有用な含窒素複素環化合物を高選択的かつ高収率で合成する方法を開拓したもので、これらの成果は、有機合成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。