



Title	ベンゼンセレノールによる酸素誘起還元反応に関する研究
Author(s)	正脇, 輝之
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35904
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="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

氏名・(本籍)	まさ 正	わき 脇	てる 輝	ゆき 之
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8155		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	ベンゼンセレノールによる酸素誘起還元反応に関する研究			
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、有機セレン化合物の特性を明らかにし、その特徴を活用した新規反応の開発を目的として、これまでほとんど明らかにされていないセレノールの還元作用と、その反応特性の解明に焦点を向けて行った研究の成果をまとめたものである。

緒論では、本研究の目的と意義、およびこれまで知られている反応との関連について述べている。

第一章では、ベンゼンセレノールによる新しい酸素誘起還元反応と α 、 β -不飽和カルボニル化合物との反応により炭素-炭素二重結合が還元され、対応するカルボニル化合物が生成することを見だし、その還元挙動を明らかにしている。

第二章では、ベンゼンセレノール-酸素系による還元反応が、芳香族アルデヒド類の還元反応に適用できることを示し、さらに、本還元反応が、酸素を開始剤とするフェニルセノラジカルによるセレン原子上での S_H2 反応を含むラジカル連鎖機構で進行することを明らかにしている。

第三章では、1, 3-ジエン類に対するベンゼンセレノールの付加反応がラジカル連鎖機構で進行することを明らかにするとともに、ベンゼンセレノール-酸素系による還元反応が、1, 3-ジエン類の1, 4-還元反応に応用できることを示している。

第四章では、ベンゼンセレノール-酸素系により生成するフェニルセノラジカルによる1, 2-ジエン類への付加反応を検討し、ビニルセレニド類の簡便な新合成法を提出している。

結論では、ベンゼンセレノール-酸素反応系について得られた重要な知見を総括し、ベンゼンセレノールの反応特性、およびセレンの特徴を活用した本還元系の意義について述べている。

論文の審査結果の要旨

特定の元素またはその元素を含む化合物の特性を解明し、それを活かした有用な合成法を確立することは、有機合成における大きい課題である。本論文は、有機合成にあまり利用されていないセレン化合物としてベンゼンセレノールを取り上げ、その基本的反応性の解明と合成化学的利用を検討したものであり、次の成果を得ている。

1) ベンゼンセレノールと α , β -不飽和カルボニル化合物との反応において、分子状酸素が存在すると炭素-炭素二重結合が還元されることを見だし、この新反応が、酸素誘起ラジカル連鎖機構で進行することを明らかにしている。

2) 芳香族アルデヒド類とベンゼンセレノールとの反応系に分子状酸素を導入することにより、相当するアルコールへの還元が生起することを明らかにし、本反応が、フェニルセレノラジカルによるセレン原子上での S_H 2 反応を含むラジカル連鎖反応で進行することを解明するとともに、これらの反応が分子上酸素によるセレノールからの水素引き抜きの容易さ、およびセレノールの炭素ラジカルに対する高い水素供与能に基づくことを明らかにしている。

3) 酸素共存下、1, 3-ジエン類に対するベンゼンセレノールの付加がラジカル過程で生起していることを見だし、付加生成物を経て1, 4-還元へと反応が進行することを明らかにしている。

4) 酸素存在下、ベンゼンセレノールとアレン類との反応により、ビニルセレニド類が容易に生成することを明らかにし、本反応がビニルセレニド類の簡便な合成法になることを示している。

以上のように本論文は、ベンゼンセレノールの特性を解明し、これを巧みに利用することにより α , β -不飽和カルボニル化合物、芳香族アルデヒド類、および1, 3-ジエン類の酸素誘起新還元反応を確立するとともに、その還元機構を明らかにしたもので、これらの成果は有機セレン化学ならびに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。