



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Studies on the Carbonylations with Carbon Monoxide Using Selenium and Sulfur                                                                    |
| Author(s)    | 水野, 卓巳                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1990, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/36753">https://hdl.handle.net/11094/36753</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="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">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) | みずのたくみ                                                                                                              | 水野卓巳     |
| 学位の種類   | 工                                                                                                                   | 学博士      |
| 学位記番号   | 第                                                                                                                   | 8966号    |
| 学位授与の日付 | 平成2年2月2日                                                                                                            |          |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当                                                                                                        |          |
| 学位論文題目  | Studies on the Carbonylations with Carbon Monoxide Using Selenium and Sulfur<br>(セレンと硫黄を利用した一酸化炭素によるカルボニル化反応に関する研究) |          |
| 論文審査委員  | (主査)                                                                                                                |          |
|         | 教授 園田 昇                                                                                                             |          |
|         | (副査)                                                                                                                |          |
|         | 教授 松田 治和                                                                                                            | 教授 村井 真二 |
|         | 教授 竹本 喜一                                                                                                            | 教授 笠井 暢民 |
|         |                                                                                                                     | 教授 大城 芳樹 |

### 論文内容の要旨

一酸化炭素はいわゆる  $C_1$ -化学の主要原料として注目されており、一酸化炭素の化学工業原料としての有効利用を目指し、新しい合成プロセスの開発研究が行われている。しかし一酸化炭素を用いるカルボニル化反応の多くは遷移金属触媒を用いる反応であり、この分野における典型元素の利用はほとんどなされていない。本論文は典型元素、特にセレン、硫黄を用いる新しいタイプのカルボニル化反応の開発を目指した研究の成果をまとめたもので、序論、本論6章および結論からなっている。

序論では、本研究の目的と意義について述べている。

第一章では、セレン化カルボニルと硫黄との反応を検討した結果を述べている。すなわち、低温においてセレン化カルボニルと硫黄との間でカルボニル交換反応が生起することを見い出し、本反応を利用してセレンールカルバミン酸アミン塩と硫黄よりチオールカルバミン酸アミン塩を得る新規交換反応を開発している。

第二章では、チオールカーバメートの合成法の開発に関する研究成果を述べている。触媒量のセレン存在下、アミン、一酸化炭素、硫黄、アルキルハライドから、常温常圧の温和な条件下、収率よくチオールカーバメート類を合成する方法を創出し、チオールカーバメート系除草剤の簡便な合成ルートを開発している。

第三章では、セレン触媒によるチオールカルバミン酸アミン塩の合成法を応用して、温和な条件下における一酸化炭素、硫黄からの簡便な硫化カルボニルの合成法を確立している。

第四章では、セレン触媒を用いることにより、アルコール、一酸化炭素、硫黄、アルキルハライドからチオール炭酸エステルを効率的に得る方法を開発している。

第五章では、硫黄本来のカルボニル化能を応用する新しいカルボニル化法の開発を検討した結果を述べている。すなわち、塩基存在下、アルコール類が一酸化炭素、硫黄により容易にO-カルボニル化を受けることを見出し、これに基づいてカーボネートおよび環状チオールカーボネートを収率よく合成する方法を開発している。

第六章では、活性メチレン化合物の一酸化炭素、硫黄によるC-カルボニル化反応を検討し、o-ヒドロキシアセトフェノンからクマリン誘導体を合成する方法を開発している。

結論では、本研究で得られた重要な知見を総括し、セレン、硫黄の特性を生かすことにより開発された一酸化炭素による新規カルボニル化反応の意義を述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、安価な合成化学原料としてその利用が重要視されている一酸化炭素を用い、新規高効率カルボニル化法の開発を目的として行われた研究の成果をまとめたもので、その成果を要約すると次の通りである。

- (1) 常温、常圧下でアミン、一酸化炭素、セレンよりセレンオールカルバミン酸アミン塩を生成させ、ついで硫黄とハロゲン化アルキルを作用させ、セレン-硫黄交換を行うことにより、チオールカルバミン酸エステルを温和な条件下、高収率で合成する方法を確立している。
- (2) 上記セレン-硫黄交換反応を検討し、この交換がセレン化カルボニルと硫黄との間でのカルボニル交換に起因することを明らかにし、これに基づきセレンを触媒として用いることにより、アミン、硫黄、一酸化炭素から、チオールカルバミン酸誘導体の高効率合成法を確立している。
- (3) 二級アミン、一酸化炭素、硫黄から合成されたチオールカルバミン酸アミン塩を、100℃以下の温度で熱分解することにより、高収率で硫化カルボニルを発生させる方法を開発している。
- (4) セレン触媒を用いてアルコール、硫黄、一酸化炭素を直接反応させることにより、チオール炭酸エステル類を合成する方法を開発している。
- (5) 一酸化炭素とアルコールを硫黄-三級アミン系で反応させることにより炭酸エステル類を合成する方法を開発し、さらに硫黄-三級アミン系で一酸化炭素により活性メチレン化合物のカルボニル化が可能であることを明らかにしている。

以上のように、本研究は一酸化炭素に対してセレンおよび硫黄を反応剤または触媒として用い、効率のよいカルボニル化法を開発したもので、有機合成化学および触媒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。