Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Applications of Pentavalent Organoantimony Compounds to Selective Reactions
Author(s)	藤原, 正浩
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37024
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

【 3 】

氏名・（本籍）	藤原正浩（ふじわらまさひろ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 9149 号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日
学位授与の条件	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	Studies on Applications of Pentavalent Organoantimony Compounds to Selective Reactions （五価有機アンチモン化合物を用いた選択的合成反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 松田 治和 教授 竹本 喜一　教授 園田 昇　教授 笠井 暢民 教授 村井 真二　教授 林 晃一郎　教授 大城 芳樹 教授 池田 功

論文内容の要旨

本論文は，有機典型金属の新しい利用法の開発を目的とし，とくに五価有機アンチモン化合物の触媒あるいは試薬としての利用を検討した結果をまとめたもので，緒言と本論 4 章，および結論からなっている。

緒言では，五価有機アンチモン化合物の特性と，そこから期待される反応性や選択性について言及し，本研究の内容についての概要を述べている。

第 1 章では，五価有機アンチモン化合物の一つである Ph_4SbI を触媒とした環状エーテルとヘテロクムレンとの新しいタイプの選択的シクロ付加反応について検討している。具体的には，一置換オキシランとヘテロクムレンとの選択的 α ー開裂シクロ付加反応，オキシランとケテンとからの選択的 γ ーラクトン合成，2,3 ー二置換オキシランとイソシアナートとのシクロ付加反応，さらにオキセタンとヘテロクムレンとのシクロ付加反応など，従来の触媒では達成することのできなかった新しい選択的シクロ付加反応を可能にしており，その反応挙動についても機構的考察を加えている。

第 2 章では，Ph_4SbOMe の塩基としての性質を利用した反応について述べている。1,2 ーおよび 1,3ーハロヒドリンからの環状エーテル（オキシラン，オキセタン）合成，および 2 ーメチル ー 1,3 ーシクロペンタンジオンの C ーアルキル化反応に対し，Ph_4SbOMe が極めて有効であることを明らかにしている。

第 3 章では，Ph_4SbOTf を触媒として用いたオキシランやオキセタンのアミン，アルコール，チオール，カルボン酸および水などの求核剤による開環反応を試み，本反応が極めて高い位置および官能基選択性を持つことを見いだしている。

第 4 章では，アジリジン ー トリメチルシリルブロミド ー Ph_4SbBr を組み合わせた新しいケトンのシ

リル化剤を提案し，この試薬が特異的に環状ケトンをシリル化することを見いだしている。

結論では以上の研究成果をまとめて述べ，五価有機アンチモン化合物が有用な新規有機合成試剤となりうることを総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は，五価有機アンチモン化合物の特性を生かし，新しいタイプの有機合成手法を開発することを目的として研究を行ったものである。その主な成果は次のようなものである。

(1) Ph_4SbI がオキシランやオキセタンなどの環状エーテルとヘテロクムレンとの新しいタイプの選択的シクロ付加反応を促進する有効な触媒となることを明らかにしている。さらに，この特異な活性を発現する機構に関しても詳細な考察を加えている。

(2) Ph_4SbOMe の塩基としての性質をたくみに利用した有機合成反応を開発しており，効率的な環状エーテルの合成および1,3－ジケトンのアルキル化方法を確立している。

(3) オキシランやオキセタンと各種求核剤との反応が Ph_4SbOTf を触媒とすることにより，温和な中性条件下で促進されることを見いだしている。

(4) 有機合成において重要なカルボニル基の保護手段であるシリル化試薬を開発し，環状ケトンに対して選択的に作用する性質を持つことを明らかにしている。

以上のように，本研究では従来ほとんど知られていなかった5価有機アンチモン化合物の特性を明らかにし，この特性をたくみに利用した各種の合成反応を開発している。しかも，それらは他の金属試薬では達成できない新しいタイプの反応が多く，合成化学的意義が大きい。よって本論文は，博士論文として価値あるものと認める。