

Title	STUDIES ON THE CLARIFICATION OF THE CHARACTERISTICS OF SELENIUM COMPOUNDS AND THEIR APPLICATIONS TO ORGANIC REACTIONS
Author(s)	関口, 将人
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37289">https://hdl.handle.net/11094/37289</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【5】

氏名・(本籍)	関	口	将	人
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9720	号	
学位授与の日付	平成3年3月26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	STUDIES ON THE CLARIFICATION OF THE CHARACTERISTICS OF SELENIUM COMPOUNDS AND THEIR APPLICATIONS TO ORGANIC REACTIONS (セレン化合物の特性の解明とそれを利用した有機反応に関する研究) (主査)			
論文審査委員	教授 園田 昇	教授 松田 治和	教授 村井 眞二	
	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、第四周期カルコゲン元素であるセレンに着目し、特にセレン-炭素二重結合を有する不安定な有機セレン化合物の反応特性の解明と、それを利用する新しい有機反応を開発することを目的として行なった研究の成果をまとめたもので、緒言、本論四章および結論より構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的、ならびに研究成果の概要について述べている。

第一章では、セレンアミド類と求核剤、特に有機リチウム試薬との反応について検討し、セレンアミドはアミド類、チオアミド類と同様にカルボニル炭素に対する求核攻撃を受け反応が進行するが、アミドおよびチオアミドとは異なり、引き続いて脱セレン反応が生起することを明らかにしている。さらに、セレンアミドとフェニルリチウムとの反応をNMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) で追跡することにより、セレンカルボニル基への求核剤の付加中間体の存在を明らかにしている。

第二章では、セレンアミドの親電子剤に対する反応性について検討し、ルイス酸存在下アルデヒドとセレンアミドとの反応により、新規含セレン複素環化合物である6H-1, 3, 5-オキサセリナジン誘導体が、簡便にかつ高収率で合成されることを明らかにしている。

第三章では、セレンと親和性が高いと考えられるソフトな金属とセレンアミドとの反応を検討し、0価の銅を用いた場合に脱セレンカップリング反応が効率良く進行し、*vic*-ジアミノオレフィンが生成することを明らかにしている。さらに、銅の代わりに一電子還元剤であるヨウ化サマリウムを用いた場合、セレンアミドだけでなく、同様の反応がアミド、チオアミドについても適用でき、脱ヘテロ原子を伴うカップリング反応が生起することを見い出している。

第四章では、前章で明らかにされたヨウ化サマリウムの反応挙動をヒントとして、ヨウ化サマリウム

による単体セレンおよび単体硫黄の還元反応を検討し、本反応により対応するアニオン種 ( $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Se}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  および  $\text{S}_2^{2-}$ ) への還元が容易に達成できることを明らかにしている。またこれらのアニオン種 ( $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Se}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  および  $\text{S}_2^{2-}$ ) をアルキル化することにより、セレニド、ジセレニド、スルフィド、ジスルフィドの選択的な合成法を確立している。

結論では、本研究で得られた重要な知見を総括するとともに、本研究の意義を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、一般に制御が困難とされている炭素-セレン二重結合を含む化合物の反応特性の解明と、それを利用する有機反応の開発を目的として行なわれた研究の成果をまとめたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- 1) セレノアミド類と求核剤、特に有機リチウム試薬との反応について検討し、セレノアミドへの有機リチウム試薬の攻撃は炭素-セレン二重結合の炭素上で起こることを明らかにし、有機リチウム試薬との付加中間体の存在をNMRにより確認するとともに、引き続いて生起する脱セレン化の反応挙動を解明している。
- 2) セレノアミド類の親電子剤に対する反応性を明らかにするとともに、ルイス酸存在下アルデヒドとの反応により、新規含セレン複素環化合物である 6H-1, 3, 5-オキサセレナジン誘導体が高収率で得られることを見い出している。
- 3) セレノアミドを0価の銅またはヨウ化サマリウムと反応させることにより、脱セレンカップリング反応が効率良く起こることを見い出し、*vic*-ジアミノオレフィン類の簡便な合成法を確立している。またヨウ化サマリウムによる同様のカップリング反応は、アミドおよびチオアミドにも適用できることを明らかにしている。
- 4) ヨウ化サマリウムにより単体セレンが  $\text{Se}^{2-}$  または  $\text{Se}_2^{2-}$  へ容易に選択還元できることを見い出し、これらのアルキル化によりセレニドおよびジセレニドの簡便な合成法を確立するとともに、同様の反応が相当する硫黄化合物の合成にも適用できることを明らかにしている。

以上のように本論文は炭素-セレン二重結合の反応性の解明と、それに基づく新規反応の開発を行ない、さらにその成果を有用な合成反応の確立へと発展させたもので、ヘテロ原子化学および有機合成化学の発展に貢献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。