

Title	Studies on the Development of Reductions Using Selenium-Carbon Monoxide-Water Reaction System
Author(s)	西山, 豊
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37427
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	にし	やま	ゆたか
	西	山	豊
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	9 2 2 3	号
学位授与の日付	平成 2 年 4 月 26 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 Development of Reductions Using Selenium-Carbon Monoxide-Water Reaction System (セレン-一酸化炭素-水系を利用する還元反応の開発に 関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教 授 園田 昇	教 授 大城 芳樹	教 授 林 晃一郎
	教 授 松田 治和	教 授 竹本 喜一	
	教 授 村井 真二	教 授 笠井 暢民	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はセレン、一酸化炭素と水との反応より発生させたセレン化水素またはその塩の有機合成への利用を目的とした研究の成果をまとめたもので、緒論、本論 4 章および結論からなっている。

緒論では本研究の目的と意義および概要について述べている。

第一章では、三級アミン存在下でのセレン、一酸化炭素、水の反応の条件を調べ、生成するセレン化水素のアミン塩のアルキル化、アシル化を検討している。すなわち、セレン、一酸化炭素、水の反応条件を制御することにより、種々のセレニドおよびジセレニドを完全な選択性をもって作り分けることが可能であることを明らかにしている。さらに本研究で合成されたビス(アシル)ジセレニドのアシル化剤としての利用を検討し、その結果、アミン、アルコール、チオールなどを対応するアミド、エステル、チオールエステルなどに誘導できることを明らかにし、ビス(アシル)ジセレニドの新しい試剤としての利用法を確立している。

第二章では、セレン-一酸化炭素-水の反応系にケトンおよびアルデヒドを共存させ反応を行うことにより、系中で生成したセレン化水素によるケトンおよびアルデヒドの還元反応を検討している。その結果、脂肪族ケトン、アルデヒドとの反応においては還元セレノ化が進行することを見だし、一方、芳香族ケトン、アルデヒドを基質に用いた場合には、カルボニル基がメチレンにまで還元されること、さらにこの還元反応は触媒量のセレンを用いても進行することを見だししている。また、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物の炭素-炭素二重結合の選択的還元にも本反応系が利用可能であることを明らかにしている。

第三章では、芳香族ケトンの還元反応で明らかとなったセレン触媒反応を *vic*-ジプロミドおよび α -ハロケトンの脱ハロゲン化に適用し、本触媒反応系が脱ハロゲン化にも有効に利用できることを明らかに

している。

第四章では、さらに本触媒反応系を利用することにより、スルホキシドおよびセレンオキシドの脱酸素化が生起することを見い出している。

結論では、三級アミン存在下、セレン—酸化炭素—水の反応系で生成させたセレン化水素のアミン塩と種々の化合物との反応で得られた重要な知見を総括し、セレン—酸化炭素—水の反応系が優れた還元系を形成していることを述べている。

論文審査の結果の要旨

セレンおよびセレン化合物を利用する合成反応は、一般に高い選択性を有し、かつ比較的温和な条件下、効率よく反応が進行する点で注目される点である。しかしセレン化合物には不安定性や高い毒性のために利用が困難とされているものも少なくない。

本論文は、三級アミンの存在下で、セレン—酸化炭素—水の反応により生成する不安定中間体であるセレン化水素のアミン塩が高い反応性を有することに着目し、本反応系の利用による新規有機セレン試薬の開発と、有機化合物の新しい還元反応系の実現を目指して行った研究の成果をまとめたもので、その主な成果は次のとおりである。

- (1) セレン—酸化炭素—水の反応系で生成するセレン化水素のアミン塩のアルキル化反応およびアシル化反応を検討し、反応条件の選択により、相当するセレニドおよびジセレニドを選択的に合成できることを明らかにしている。
- (2) 上記反応で合成されたビス(アシル)ジセレニド類は、アミン、アルコール、チオールとの反応により酸アミド、エステル、チオールエステルをそれぞれ高収率で与えることを見出し、ビス(アシル)ジセレニド類が新しい試薬として利用できることを示している。
- (3) セレン—酸化炭素—水の反応系にケトンまたはアルデヒド類を共存させて反応を行うことにより、脂肪族ケトンまたはアルデヒドの還元セレン化が起こること、および芳香族ケトンまたはアルデヒドではカルボニル基のメチレン基への還元が生起することを明らかにしている。
- (4) 上記還元反応が反応条件の選択により触媒量のセレンの使用で進行することを明らかにし、さらに同様の触媒反応条件下で*vic*-ジブロミドおよび α -ハロケトン類の脱ハロゲン化、ならびにスルホキシドの脱酸素化が効率良く進行することを見い出している。

以上のように本論文は、セレン—酸化水素—水の反応系を用いることにより、取り扱いの困難であったセレン化炭素またはその塩の効率的有効利用が実現できること、ならびに有機化合物の特微的な還元が可能なることを明らかにしたもので、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。