

Title	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF NEW SYNTHETIC REACTIONS USING SELENIUM AND ORGANOSELENIUM COMPOUNDS
Author(s)	前多, 肇
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129006
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	まえだ はじめ 前 多 肇
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13106 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用精密化学専攻
学位論文名	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF NEW SYNTHETIC RE-ACTIONS USING SELENIUM AND ORGANOSELENIUM COM-POUNDS (セレンおよび有機セレン化合物を用いる新規合成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 馬場 章夫 教授 小松 満男 教授 坂田 祥光 教授 黒澤 英夫 教授 宮田 幹二 教授 田川 精一 教授 村井 眞二 教授 甲斐 泰

論文内容の要旨

本論文は、セレンおよび有機セレン化合物の特性を利用する新規合成反応の開発とその合成化学的応用面の開拓を目的として行われたものであり、緒言と本論4章および総括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1章では、セレン化カルボニルおよび2, 6-キシルリイソセレンシアナートと有機リチウム化合物の反応における位置選択性について検討した結果を述べている。すなわち、反応性の高い有機リチウム試薬はセレン化カルボニルおよびイソセレンシアナートのセレンを選択的に攻撃するのに対し、熱力学的に安定な有機リチウム類はそれらの中心炭素を攻撃した生成物を与えることを明らかにしている。

第2章では、比較的酸性度の高い水素を有する炭化水素類をリチオ化し、続けてセレン、一酸化炭素と反応させることにより、常圧で速やかにカルボニル化反応が進行し、対応するセレンカルボン酸塩が効率良く生成することを見出している。また、一酸化炭素の代わりにイソシアニドを用いても同様の反応が進行することを明らかにしている。さらに、これらの反応を応用して、セレンオールエステル、セレンイミダート、およびイソセレン尿素類の新規合成法を開発している。

第3章では、イソセレンシアナートと α -リチオイソシアニドの反応による含セレン複素環化合物の合成について検討し、1級のイソシアニドから1, 3-セレンアゾール類を、2級のイソシアニドから2-イミダゾリン-5-セロン類を、それぞれ高収率で合成する手法を開発している。

第4章では、セレンイミダートとスズラジカルの反応により生成させたイミドイルラジカルの効率的捕捉反応を開発し、イミドイルラジカルがアシルラジカルの合成化学的等価体として利用できることを明らかにしている。また、窒素上に脂肪族置換基を有するセレンイミダートはシリカゲルで処理することにより容易にアミドに変換されることを見出している。

総括では、本研究の成果をまとめるとともに、その意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

近年、種々のヘテロ元素の特異な反応性を活用する有用な有機合成反応が多数開発されつつある。セレンは一酸化炭素によるアミン類およびアルコール類のカルボニル化に対して極めて高い触媒能を有し、尿素、カーバマート、カーボナート類の合成反応に利用されている。一方、本反応系を炭素求核種に対するカルボニル化に応用することは困難とされてきた。本研究は、このような背景のもとに、セレンと一酸化炭素による炭素求核点のカルボニル化法の創出と、その合成化学的応用面の開拓、ならびに、炭素求核剤に対するイソセレンシアナートの反応性の検討に基づく、イソセレンシアナートを用いる新しい合成反応の開発を目的として行われたものである。その主な成果は以下のとおりである。

- (1) セレンを用いるカルボニル化反応の鍵活性種と考えられるセレン化カルボニル、およびそれと等電子構造を有するイソセレンシアナートと炭素求核剤との反応における位置選択性を検討し、フェニルリチウムなどの反応性の高い炭素求核剤はセレン化カルボニルおよびイソセレンシアナートのセレンを選択的に攻撃するのに対し、熱力学的に安定な炭素アニオン種はそれらの中心炭素上で反応することを明らかにしている。
- (2) 上記の知見を基に、比較的酸性度の高い活性水素を有する炭化水素類のリチオ体とセレンと一酸化炭素から、対応するセレンカルボン酸塩の効率的生成法を確立し、本反応を利用するセレンールエステル類の新合成法を開発している。また、一酸化炭素の代わりにイソシアニドを用いることにより、セレンイミダート類、イソセレン尿素類の簡便な合成法を開発している。
- (3) イソセレンシアナートと α -リチオイソシアニドとの反応による、1, 3-セレンアゾールおよび2-イミダゾリン-5-セロンなどの含セレン複素環化合物の簡便な新規合成反応を開発している。
- (4) セレンイミダートの合成化学的利用を目的として、セレンイミダートからのフェニルアセトイミドイルラジカルの発生とその捕捉、およびセレンイミダート類の加水分解反応について検討し、セレンイミダートのアルデヒドおよびアミドへの変換反応を開発している。

以上のように本論文は、セレンと一酸化炭素による炭素求核点のカルボニル化反応を基軸とし、種々の有機セレン化合物の新規合成法の開発とその合成化学的応用面の開拓を行ったものであり、その成果は有機合成化学および有機ヘテロ原子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。