

Title	炭素-カルコゲン多重結合を有する活性化学種に関する研究
Author(s)	千木, 昌人
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/579">https://hdl.handle.net/11094/579</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【71】

氏名・(本籍)	せ	ぎ	ま	ひ
	千	木	昌	人
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8894	号	
学位授与の日付	平成元年11月30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 Generation of Reactive Compounds Involving Carbon-Chalcogen Multiple Bonds (炭素-カルコゲン多重結合を有する活性化学種に関する研究)			
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	大城 芳樹		
	教授	竹本 喜一	教授	笠井 暢民

### 論文内容の要旨

炭素・カルコゲン元素多重結合を有する化合物は、反応性および合成化学的利用の面から興味を持たれているにもかかわらず、その合成の困難さのため、最近までほとんど研究が進展していない。本研究は、このような背景の中で、有用かつ一般性のある新規なカルコゲン化剤の開発と、これを用いる炭素・カルコゲン多重結合をもつ活性化学種の効率的発生手段の確立を目的として行われた研究の成果をまとめたもので、緒論、本論5章および結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と概要について述べている。

第一章では、ビス(トリメチルシリル)セレニドおよびヘキサメチルシクロトリシラセレンをセレン化剤として用い、ケイ素と酸素原子の大きな親和性を利用することにより、アルデヒドから一段階で対応するセノアルデヒドへ効率よく変換できることを明らかにしている。すなわち生成したセノアルデヒドをジェンとの環化付加体として単離確認している。さらに、本手法の応用として、ビス(トリメチルシリル)セレニドとブチルリチウムの組み合わせにより、非対称セレン化合物が簡単に合成できることを明らかにしている。

第二章では、アルミニウム原子の酸素原子に対する強い親和力をもとに新しいセレン化剤ビス(ジメチルアルミニウム)セレニドの開発と、これを使用するセノケトン類の合成法を示している。また、セノケトンはジェンとの Diels-Alder 反応が、位置選択的に進行することも明らかにしている。

第三章では、第一章で述べたセノアルデヒドの合成と同様の手法が、チオアルデヒドの合成にも適用できることを明らかにし、一般性のある簡単なチオアルデヒド類の合成法を確立している。また、トランプ剤不在下での反応において、生成したチオアルデヒドは直鎖状のオリゴマーに変換され、アニオ

ン存在下反応試剤の添加により、容易にチオアルデヒドへの逆反応が進行することを見出し、これを利用して、チオアルデヒドの種々の反応の検討が可能となったことを示している。

第四章では、ビス(ジメチルアルミニウム)スルフィドとケトン類との反応により、容易にチオケトンが生成することを示すとともに、その Diels-Alder 反応における立体および位置選択性について明らかにしている。

第五章では、これまで合成困難とされていたテルロアルデヒドとテルロケトンが、ビス(ジメチルアルミニウム)テルリドをテルル化剤としてアルデヒドまたはケトンを反応させることにより合成できることを明らかにし、さらにテルロカルボニル化合物とジェンとの環化付加体の単離に初めて成功している。

結論では、本研究により得られた重要な知見を総括し、炭素・カルコゲン二重結合の新しい構築法の確立と、これを利用した合成反応の重要性について述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は炭素・カルコゲン二重結合を有する活性化学種の一般的合成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とおりである。

- (1) ビス(トリメチルシリル)セレニドおよびヘキサメチルシクロトリシラセレンをセレン化剤として用いることにより、アルデヒド類を一段階で対応するセノアルデヒドへ効率よく変換できることを明らかにしている。またジェンとセノアルデヒドとの Diels-Alder 反応により、多くの含セレンヘテロ環化合物を合成している。
- (2) アルミニウム原子の酸素原子に対する強い親和力を活用し得る新しいセレン化剤ビス(ジメチルアルミニウム)セレニドを開発し、これを用いるセノケトン類の簡便な合成法を確立している。また、生成したセノケトンとジェンとの Diels-Alder 反応が、位置選択的に進行することを明らかにしている。
- (3) 硫黄原子導入試剤としてビス(トリメチルシリル)スルフィドを用いることにより、各種アルデヒドから相当するチオアルデヒドの簡便な合成法を確立している。
- (4) ビス(ジメチルアルミニウム)スルフィドとケトン類との反応により、容易にチオケトンが合成できることを示すとともに、生成したチオケトンとジェンとの Diels-Alder 反応における立体化学および位置選択性について明らかにしている。
- (5) テルロカルボニル化合物は合成困難とされてきた物質であるが、ビス(ジメチルアルミニウム)テルリドがアルデヒドまたはケトンに対し極めて有効なテルル化剤となることを明らかにし、これを用いてテルロカルボニル化合物の効率的発生に初めて成功している。さらに本法を用いてテルロカルボニル化合物とジェンとの付加体の単離に成功するとともに、炭素・テルル二重結合の反応性を明らかにしている。

以上のように本研究は、新しいカルコゲン化試剤の開発を行うとともに、これを用いて炭素・カルコゲン二重結合の新しい構築法を確立し、その反応性を明らかにしたもので、有機合成化学および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。