



| | |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF NEW SYNTHETIC REACTIONS UTILIZING ORGANOTELLURIUM COMPOUNDS |
| Author(s) | 井上, 徹 |
| Citation | 大阪大学, 1995, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/39146 |
| 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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏名 | 井上徹 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 第11848号 |
| 学位授与年月日 | 平成7年3月23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 REACTIONS UTILIZING ORGANOTELLURIUM COMPOUNDS (有機テルル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 (副査) 教授 村井 眞二 教授 甲斐 泰 教授 田川 精一 教授 黒澤 英夫 教授 小松 満男 教授 坂田 祥光 |

論文内容の要旨

本論文は、種々のカルボニルユニットを有機化合物に導入するための、新しい合成化学的手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あり、緒言と本論3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、テルロールエステル類の新規合成法について検討した結果を述べている。すなわち、エステルまたはアルデヒドからテルロカルボキシラートを合成する新反応を示し、さらに、リチウムアミドとテルルと一酸化炭素からテルロールカルバミン酸リチウム塩を生成させ、これをアルキルハライドで捕捉することにより、テルロカルバマーT類が合成できることを示している。

第2章では、テルロールエステル類とブチルリチウムとの交換反応を利用することにより、種々のカルボニルリチウム類を効率よく発生させ得ることを示している。また、これらを親電子剤で捕捉することにより、本反応が、カルボニル基を求核的に導入する新手法として合成化学的に有用であることを示している。さらに、カルボニルリチウム類の動力学的安定性ならびに化学的反応挙動を詳細に検討することにより、次に示す重要な知見を得ている。(1)脂肪族二置換のカルバモイルリチウムは、低温下では比較的安定であるが、昇温により徐々に一酸化炭素を脱離する。一方、芳香族置換基を有する場合には、低温下でも一酸化炭素の脱離が速い。(2)アロイルリチウムは低温下でも極めて速く二量化し、一酸化炭素の脱離反応は進行しない。(3)アシルリチウムからの一酸化炭素の脱離速度は、置換基の種類により大きく異なる。

第3章では、カルボニルリチウム類の合成化学的等価体の発生とその利用について検討した結果を述べている。その中で、アルミニウムテルロラートがイソシアナートに容易に付加することを見い出すとともに、この付加体とブチルリチウムとの反応により、アルミノキシミノメチルリチウムが効率良く発生することを明らかにしている。さらに、これを種々の親電子剤で捕捉することにより、アルミノキシミノメチルリチウムが窒素上に水素を有するカルバモイルリチウム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。同様の手法により、イソチオシアナートからチオカルバモイルリチウム等価体の効率的発生法を確立し、本法を利用するチオアミド類の新規合成反応を開発している。また、 α 位に電子吸引基を有するテルロカルボキシラートから、対応する α -シロキシビニルシランへの高効率、高立体選択的変換法の開発に成功している。

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

有機化合物へのカルボニル基導入反応は有機合成化学上極めて重要な反応のひとつであり、すでに多くの手法が開発されている。しかしその中において、カルボニル基を求核的に導入するための効率的合成反応はあまり検討されていない。本研究は、有機テルル化合物と有機リチウム試薬とのテルル-リチウム交換反応を利用することにより、有機分子に種々のカルボニル基を求核的に導入する新手法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) アルミニウムテルロラートをテルロ基導入試剤として利用することにより、エステルまたはアルデヒドからのテルロカルボキシラートの新しい合成法を開発している。また、リチウムアミドとテルルおよび一酸化炭素から、テルロールカルバミン酸リチウム塩が生成することを見出し、これをアルキルハライドで捕捉することにより、テルロカルバマートが簡便に合成できることを示している。
- (2) テルロールエステル類とブチルリチウムとのテルル-リチウム交換反応により、種々のカルボニルリチウムを発生させ、これを親電子剤で捕捉することによるカルボニル基の求核的導入法を確立している。
- (3) テルル-リチウム交換反応により発生させたカルボニルリチウム類について、その構造と反応性との関係を明らかにしている。
- (4) カルボニルリチウム類の合成化学的等価体の発生法を確立するとともに、その合成反応への利用法を示している。

以上のように本論文は、テルロールエステル類の新しい合成法を提示するとともに、テルル-リチウム交換反応が、種々のカルボニルリチウム類およびその合成化学的等価体の効率的発生法として合成化学上有用であることを明らかにし、さらに、カルボニルリチウム類の動力学的安定性とその反応挙動を解明したもので、その成果は有機金属化学および有機合成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。