The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON GENERATION OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS BY METAL - TELLURIUM EXCHANGE REACTIONS AND THEIR SYNTHETIC APPLICATION
Author(s)	神田, 貴宏
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39618
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 123 】

氏　　名	神田貴宏（かんだ たかひろ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第 12271 号
学位授与年月日	平成8年3月5日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	STUDIES ON GENERATION OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS BY METAL－TELLURIUM EXCHANGE REACTIONS AND THEIR SYNTHETIC APPLICATION （メタル－テルル交換反応を利用する有機金属化合物の発生とその合成化学的応用に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 園田　昇 教授 野村　正勝　教授 村井　眞二　教授 井上　佳久 教授 池田　功　教授 馬場　章夫　教授 松林　玄悦 教授 黒澤　英夫　教授 高椋　節夫　教授 坂田　祥光 教授 田中　稔

論文内容の要旨

本論文は，有機合成化学における有用な有機金属化合物を簡便に発生させる方法の確立を目指して行われた研究の成果をまとめたもので，緒論，第1章～第5章および総括より構成されている。

緒論では，本研究の目的と意義について述べている。

第1章では，有機ハライドから直接調製することが困難な有機リチウム類の発生とその利用について検討した結果を述べている。まず，アリルおよびベンジルハライドとリチウムブタンテルロラートをTHF中で反応させ，対応する有機テルリドを合成し，これを単離することなく続けて有機リチウム試薬と反応させることにより，有機ハライドから容易に，対応するベンジルおよびアリルリチウム類を調製する方法を開発している。本法により発生させた有機リチウム化合物をアルデヒド，ケトンあるいはシリルクロリド等で捕捉し，目的物が高収率で得られることを示している。さらにこの反応は，シアノ基をはじめ，ブロモあるいはヨードベンジルリチウムのようなハロゲンを置換基として有する有機リチウム化合物の発生にも適用できることを明らかにしている。

第2章では，プロパルギルハライドから直接調製することが困難な有機リチウム類の発生とその利用について検討した結果を述べている。臭化プロパルギル類とリチウムブタンテルロラートをTHF中で反応させ，対応する有機テルリドを合成し，そのテルリドのレジオケミストリーは，用いた臭化物の置換基に依存することを明らかにしている。次に，反応系中でこれらのテルリドを発生させ，これを単離することなく続けて有機リチウム試薬と反応させることにより，有機ハライドから容易に，対応するアレニルリチウム類を調製する方法を開発している。

第3章では，二置換有機テルリドとグリニャール試薬との反応について検討し，マグネシウム－テルル交換反応が，室温下極性溶媒中で効率よく進行することを明らかにしている。特に，THF中，HMPAを共存させた場合，比較的短時間で反応がほぼ定量的に進行することを見出し，本反応がマグネシウム－ハロゲン交換反応では調製しにくいグリニャール試薬の発生法として有用であることを示している。さらにこの交換反応を用いて，オルト－，メタ－，およびパラ－ブロモベンジルグリニャール試薬を効率よく調製できることを明らかにし，また同様の手法により有機カリウム，ナトリウムおよびカルシウム化合物を発生させることに成功している。

第4章では，リチウム－テルル交換反応を利用する3,4－ジヒドロイソクマリン類の新しい合成法の開発を行っている。リチウム－テルル交換反応により，オルト－ニトロベンジルブロミドから対応するベンジルリチウムを発生させ，これをアルデヒドあるいはケトンで捕捉した後，ラクトン化させることにより，3－位に置換基を有する3,4－ジヒドロイソクマリン類が高収率で得られることを見出している。本法を用いることにより，利尿・降圧作用等の生理活性を有する3,4－ジヒドロイソクマリン類が簡便に合成できることを示している。

第5章では，有機セレン，スズ，テルルおよびヨウ素化合物とブチルリチウムとの交換反応速度を比較している。その結果，THF中，低温下で，これらの交換反応速度がセレン＜スズ＜テルル＜ヨウ素（1：15：300：1000）の順に増大することを明らかにしている。また有機テルルおよびスズ化合物を用い，交換反応速度に及ぼす溶媒の効果を検討し，リチウム－テルル交換反応は，リチウム－スズ交換反応に比べ，溶媒の効果を受けにくいこと，さらにこれらの競争反応から，相対的活性化パラメータを求めたところ，リチウム－テルル交換反応はエンタルピー上は有利であり，エントロピーでは逆にリチウム－スズ交換反応の方が有利であることを明らかにしている。

総括では，本研究で得られた成果をまとめ，有機合成化学における本研究成果の意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

有機リチウム化合物およびグリニャールシ試薬等の有機金属化合物は，炭素求核剤として有機合成化学上極めて重要な試剤であり，炭素－炭素結合形成反応に広く利用されている。これらの試剤の一般的な生成法としては，強塩基による活性水素の引き抜き反応，または，対応する有機ハライドと有機金属試薬（もしくは金属単体）との反応が広く用いれられている。しかし前者の場合は酸性度の高い水素を有する化合物に限られ，また後者の場合はしばしばカップリング反応等の副反応を伴うため，使用できる基質に制限があ。

本研究は，テルルが分極能の高い元素であり，容易に高配位状態をとり得ることに着目し，有機テルリドと有機金属試薬との交換反応について詳しく検討し，その有効な利用法を確立したものである。すなわちメタル－テルル交換反応により有機リチウム，ナトリウム，カリウム，カルシウムおよびグリニャール試薬等の種々の有機金属化合物の効率的かつ簡便な調製法を開発するとともに，この反応を利用する新しい合成反応を開拓したもので，主な成果は次の通りである。

1) 有機合成化学において有用なアリル，ベンジルおよびプロパルギルリチウム類は，相当するハロゲン化物から直接合成することは困難であったが，これらハライドとリチウムテルロラートの反応で得られるテルリドを経て，ハロゲン化物から直接合成する方法を確立している。
2) 有機テルリドとグリニャール試薬との反応により，マグネシウム－テルル交換反応が容易に生起することを見出し，本交換反応を利用する新しいグリニャール試薬の調製法を確立している。
3) メタル－テルル交換反応により有機ナトリウム，カリウム，およびカルシウム化合物の簡便な合成法を確立している。
4) リチウム－テルル交換反応を利用して3,4－ジヒドロイソクマリン類の新しい合成法を開発している。

以上のように本論文は有機テルル化合物の特性の解明に基づいて新しいメタル－テルル交換反応を完成し，この交換反応による各種メタル化合物の簡便な合成法を確立すると共に，それを用い，有用な有機化合物の新合成ルートを開拓したものである。これらの成果は有機金属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。