The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON GENERATION AND CONTROL OF CARBONYLLITHIUM
Author(s)	折田, 明浩
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38818
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

【8】

氏　　名	折田明浩（おりた あきひろ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　11343　号
学位授与年月日	平成6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 GENERATION AND CONTROL OF CARBONYL-LITHIUM（カルボニルリチウムの発生と制御に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授　村井　眞二 教授　園田　昇　　教授　黒澤　英夫　　教授　大城　芳樹 教授　甲斐　泰　　教授　坂田　祥光　　教授　田川　精一

論文内容の要旨

本論文は有機リチウム化合物と一酸化炭素との反応から発生する高活性中間体カルボニルリチウムの反応制御に関してまとめたものであり，緒言，本論3章，総括からなつている。

緒言では，本研究の目的と意義，およびその背景について述べている。また，本研究を行うにあたって，高活性中間体カルボニルリチウムの反応を選択的，かつ有用なものとするための方法論として，転位，環化，脱離という分子内反応を設定したことをのべている。

第1章では，転位を利用したカルボニルリチウムの反応制御について示している。窒素上をシリル基で置換したリチウムアミドを一酸化炭素と反応させ，続いて系をハロゲン化アルキルで処理したところ，カルバモイルシランが得られることを示している。この結果は，初期中間体として発生したカルボニルリチウムがシリル基の転位によってより安定な化学種であるアミデートに効率良く変換されることを示しており，転位反応がカルボニルリチウムの反応制御に有効であることが明かとなっている。

第2章では，環化を利用したカルボニルリチウムの反応制御について示している。フェニル基を有するビニルリチウムは一酸化炭素と反応し，水処理の後に5員環生成物であるインデノール誘導体を与える。また，フェニル基を持たないビニルリチウムを用いた場合には3員環生物が得られる。これらの結果は，一酸化炭素との反応によって発生したカルボニルリチウムから共役系の関与した環化反応が進行したことを示しており，環化反応がカルボニルリチウムの反応制御に有効であることが明かとなっている。またビニルリチウムの一方の炭素を窒素で置き換えた場合でも同様に環化反応が進行し，種々の複素環化合物が得られることについても示している。

第3章では，脱離を利用したカルボニルリチウムの反応制御について示している。メチレンアジリジンより調整したリチウム化合物は一酸化炭素と反応し，β-ラクタムエノラートへ至ることについて述べている。この結果は，発生したカルボニルリチウムがリチウムアミドの脱離を伴う環開裂によりケテン中間体に至り，続く分子内の付加反応によってエノラートに至ったことを示しており，脱離反応がカルボニルリチウムの反応制御に有効であることが明らかとなっている。

総括では，本研究で示した分子内反応として，転位，環化，脱離を利用するという方法論が有機リチウム化合物と一酸化炭素との反応から発生する活性中間体カルボニルリチウムの反応制御に有効であると結論付けている。

論文審査の結果の要旨

本論文は有機リチウム化合物と一酸化炭素との反応から発生する高活性中間体カルボニルリチウムの反応制御に関するものである。分子内反応の利用という方法論を用いることにより，活性中間体カルボニルリチウムをより安定な化学種に変換することを目的とし，有機リチウム化合物と一酸化炭素との反応を選択的，かつ有用なものにしている。主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) 窒素上をシリル基で置換したリチウムアミドと一酸化炭素との反応から発生したカルボニルリチウムは，シリル基の転位によってアミデートに効率良く変換されることを示している。また，このアミデートをアルキル化することにより，カルバモイルシランが合成できることを示している。

(2) ビニルリチウムと一酸化炭素との反応から発生するカルボニルリチウムは，共役系の関与した反応により環化生成物を与えることを示している。またビニルリチウムの一方の炭素を窒素で置き換えた場合でも同様に環化反応が進行することを示している。

(3) メチレンアリジリンより調整したリチウム化合物と一酸化炭素との反応から発生したカルボニルリチウムが，リチウムアミドの脱離を伴う環開裂，続く分子内の付加反応によって β-ラクタムエノラートに至ることを示している。

以上のように，本論文は方法論として，転位，環化，脱離といった分子内変換を設定することにより，高活性中間体カルボニルリチウムが制御できることを示している。一般に選択性が低く，複雑な結果を与える有機リチウム化合物と一酸化炭素との反応を，選択的，かつ有用なものにした意義は大きい。これらの成果は有機合成化学および工業化学分野に大きく貢献するものである。よって本論は博士論文として価値あるものと認める。