

Title	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF INTRAMOLECULAR TRANSFORMATIONS OF CARBONYLLITHIUM SPECIES
Author(s)	甲斐, 英知
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40630
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	申 斐 英 知
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13859 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF INTRAMOLECULAR TRANSFORMATIONS OF CARBONYLLITHIUM SPECIES (カルボニルリチウムの分子内変換法の開発に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 村井 眞二
	(副査) 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 松林 玄悦 教授 坂田 祥光 教授 野村 正勝 教授 池田 功 教授 黒澤 英夫 教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、高活性中間体カルボニルリチウムの分子内変換法の開発に関する研究のまとめであり、緒言、本論三章、総括で構成されている。

緒言では、カルボニルリチウムの特異的な構造とその高い反応性、および、分子間反応による選択的な反応に関するこれまでの研究例について触れ、本研究の目的と意義について述べている。

第一章では、共役 π 電子系によるアニオンの転位を利用したカルボニルリチウムの分子内変換法について述べている。カルボニルリチウムのもつ不飽和結合部分が、カルボアニオンの電子収容先として働き効率良くアニオンの転位が起こり、選択的な環化反応が進行することを明らかにしている。さらに、これまでには報告例のなかった、高選択的な一酸化炭素の2分子取り込み過程や水素の移動過程を含む新しい分子内反応についても述べている。

第二章では、 β -脱離反応を利用したカルボニルリチウムの分子内変換法について述べている。フェニルチオメチルリチウム誘導体と一酸化炭素との反応において、カルボアニオンの電子収容先となったフェニルチオラートが、脱離基として働き、ケテン化合物が選択的に生成することを示している。

第三章では、電気的に中性な窒素分子の脱離反応を鍵段階としたカルボニルリチウムの分子内変換法について述べている。リチオシリルジアゾメタンと一酸化炭素との反応がイノラートアニオンの簡便な発生法として有効であることを示すと同時に、発生したイノラートはケテニル化剤として、種々の炭素親電子剤と効率良く反応することを初めて明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて触れ、カルボニルリチウムについての新たな知見を確立したこと、これまで困難であるとされてきた選択的な反応が、カルボニルリチウムの分子内変換を用いることにより実現可能であることについて述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高活性中間体カルボニルリチウムの新規分子内変換法の開発と合成化学的展開に関する研究をまとめたものである。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1)共役 π 電子系を利用したカルボニルリチウムの新環化反応について述べている。
- (2)カルバモイルリチウムのもつ置換基の種類によって、水素の引き抜き反応や π 電子系を利用した環化反応、さらに一酸化炭素の2分子取り込み反応といった反応が選択的に進行することを明らかにしている。
- (3)カルボニルリチウムの分子内変換反応として β -脱離反応を設定し、実際に、フェニルチオメチルリチウム誘導体およびリチオシリルジアゾメタンと一酸化炭素との反応が選択的に進行することについて述べている。
- (4)イノラートアニオンをケテニル基導入のための新反応剤として合成反応に利用できることを明らかにし、本研究の合成化学的価値を高めている。

以上のように、本論文は分子内変換という基本計画に基づき、高活性中間体の反応性を制御し、選択的な反応を実現したことについて述べている。これらの成果は、カルボニルリチウムを有用な合成反応の中間体として利用し得ることを示しており、合成化学の分野において、その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。