

Title	The study on intramolecular conversion of carbonyllithium species and its application to synthetic chemistry
Author(s)	岩本, 圭司
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42394">https://hdl.handle.net/11094/42394</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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	岩本圭司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16175号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	THE STUDY ON INTRAMOLECULAR CONVERSION OF CARBYLLITHIUM SPECIES AND ITS APPLICATION TO SYNTHETIC CHEMISTRY (カルボニルリチウムの分子内変換とその合成化学的利用に関する研究)
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 黒澤 英夫 教授 坂田 祥光    教授 田中 稔    教授 野村 正勝 教授 池田 功    教授 神戸 宜明    教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗

### 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活性中間体カルボニルリチウムを経由した選択的な反応系の開発、および、その活性種の有機合成反応への利用に関する研究のまとめである。その構成は、緒言、本論三章、および、総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義とその背景について述べている。特に、有機リチウム化合物と一酸化炭素との反応で初期中間体として発生するカルボニルリチウムに関するこれまでの研究例を示している。さらに本研究の概略についても示している。

第一章では、アシルリチウムのスタニル基の1, 2-転位を利用したアシルスズエノレートの合成について述べている。本反応では $\alpha$ 位にスタニル基を持つアシルリチウムが速やかなスズの転位反応により、アシルスズエノレートに変換されることを示している。

第二章では、オキサゾリン基をオルト位に持つフェニルリチウム誘導体と一酸化炭素から生成させたアロイルリチウムの高選択的な分子内環化反応について述べている。本反応ではオキサゾリン基の炭素-窒素二重結合が $\pi$ 共役系の一部として働くことで、不安定なアロイルリチウムがより安定な環状ジェノレートに変換されることを示している。また、生成した環状ジェノレートは様々な炭素求電子剤により捕捉され、1-イソインドリノン誘導体を高収率で与えることについても示している。

第三章では、リチウムシリルジアゾメタンと一酸化炭素との反応から窒素の脱離を伴って生成するシリルイノレートの合成化学的利用について述べている。本反応では、シリルイノレートとアジリジンやイミンなどの含窒素炭素求電子剤との反応によりラクタムなどが合成できることを示している。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究で見出された反応が、カルボニルリチウムを有機合成反応に利用した数少ない例であり、カルボニルリチウムの分子内変換が有機リチウム化合物と一酸化炭素との選択的な反応に有効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、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を経由した選択的な反応系の開発、および、その活性種の有機合成反応への利用に関するものである。主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1)アシルリチウムのスタニル基の1, 2-転位を利用したアシルスズエノレートの合成について述べ、 $\alpha$ 位にスタニル基を持つアシルリチウムが速やかなスズの転位反応により、アシルスズエノレートに変換されることを明らかにしている。
- (2)オキサゾリン基をオルト位に持つフェニルリチウム誘導体と一酸化炭素から生成させたアロイルリチウムの高選択的な分子内環化反応について述べ、オキサゾリン基の炭素-窒素二重結合が $\pi$ 共役系の一部として働くことで、不安定なアロイルリチウムがより安定な環状ジエノレートに変換されることを示している。
- (3)リチウムシリルジアゾメタンと一酸化炭素との反応から窒素の脱離を伴って生成するシリルイノレートの合成化学的利用についてアジリジンやイミンなどの含窒素炭素求電子剤との反応によりラクタムなどが合成できることを明らかにしている。

以上のように、本論文はカルボニルリチウムを有機合成反応に利用した数少ない例であり、カルボニルリチウムの分子内変換が有機リチウム化合物と一酸化炭素との選択的な反応に有効であることについて述べたものである。ここで得られた成果は、活性中間体を用いる合成手法を提供するものであり、広く有機合成化学や有機金属化学の分野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。