

Title	THE STUDY ON THE RHODIUM- AND RUTHENIUM-CATALYZED REACTIONS WITH HYDROSILANES AND CARBON MONOXIDE
Author(s)	福本, 能也
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3100633">https://doi.org/10.11501/3100633</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	福本能也
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11849 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	THE STUDY ON THE RHODIUM- AND RUTHENIUM-CATALYZED REACTIONS WITH HYDROSILANES AND CARBON MONOXIDE (ヒドロシランと一酸化炭素を用いたロジウムおよびルテニウム触媒反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 村井 眞二 教授 黒澤 英夫    教授 甲斐 泰    教授 田川 精一 教授 園田 昇    教授 小松 満男    教授 坂田 祥光

### 論文内容の要旨

本論文は、ロジウムおよびルテニウム錯体を触媒とし、ヒドロシランと一酸化炭素とを反応剤とする一酸化炭素導入反応に関する研究成果のまとめであり、緒言、本論 2 章、総括より構成されている。

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、特に、ヒドロシランと一酸化炭素を用いた遷移金属触媒反応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述べている。

第 1 章では、ロジウム錯体を触媒として用い、ヒドロシランと一酸化炭素とを反応剤として用いることにより、従来の方法より効率良くオキシラン類が開環シリルホルミル化され、 $\beta$ -シロキシアルデヒドが生成することについて述べている。本反応が進行するためにはアミン類の添加が必須であり、アミン類としては 1-メチルピラゾールが特に有効であることを明らかにしている。さらにこの反応系はオキセタン類へも適用でき、収率良く  $\gamma$ -シロキシアルデヒドが得られることについても述べている。

第 2 章では、ルテニウム錯体触媒存在下、1, 6-ジイン類とヒドロシランと一酸化炭素との反応により、ジイン類に一酸化炭素が 2 分子連続して取り込まれ環化したカテコール誘導体が生成することについて述べている。また、この反応で、ヒドロシランの代わりに水を用いても、同様の環化反応が進行することを述べている。さらに本反応の一酸化炭素取り込み段階には、ルテニウム-炭素三重結合を有するオキシカルバインルテニウム錯体が鍵中間体として含まれている可能性があることについて述べている。

総括では、本研究で得られた結果をまとめて述べるとともに、これらの知見が均一系触媒反応の発展に寄与するものであることを述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ヒドロシランと一酸化炭素の組み合わせを反応剤とする、新しい触媒反応の開発と展開を目的とした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) ロジウム錯体を触媒とし、1-メチルピラゾールを添加物として用いることにより、オキシラン類やオキセタン類の開環シリルホルミル化が、従来の方法よりも効率良く進行することを明らかにしている。
- (2) ルテニウム錯体触媒存在下、1, 6-ジイン類とヒドロシランと一酸化炭素との反応により、ジインに一酸化炭

素が2分子連続して取り込まれたカテコール誘導体が得られることを明らかにしている。また、ヒドロシランの代わりに水を用いても同様の反応が進行することを明らかにしている。

(3) (2)で述べた反応の一酸化炭素取り込み段階には、オキシカルバイニルテニウム錯体が新しい中間体として含まれている可能性があることを示している。

以上のように、本論文は、従来よりも効率良い開環シリルホルミル化反応や、これまでの触媒反応では得られなかった型の生成物を与える新しい触媒反応について述べたものである。これらの成果は、均一系触媒化学の分野だけでなく、広く有機金属化学や有機合成化学の分野に対しても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。