



Title	STUDIES ON THE RHODIUM-AND IRIDIUM-CATALYZED REACTIONS WITH CARBON MONOXIDE AND HYDROSILANES
Author(s)	Ikeda, Shin-ichi
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3065889">https://doi.org/10.11501/3065889</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	いけ だ しん いち 池 田 慎 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 7 1 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 5 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 THE RHODIUM- AND IRIIDIUM-CATALYZED REACTIONS WITH CARBON MONOXIDE AND HYDROSILANES (一酸化炭素・ヒドロシランを用いたロジウムおよびイリジウム触媒 反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 井 眞 二 (副査) 教 授 松 田 治 和    教 授 園 田 昇    教 授 黒 沢 英 夫 教 授 大 城 芳 樹    教 授 竹 本 喜 一    教 授 坂 田 祥 光

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ヒドロシランと一酸化炭素とを反応試剤に用いた新しい触媒反応系の開発と展開に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論2章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特にコバルトカルボニル錯体を触媒とする反応系に関するこれまでの研究例を紹介し解析している。さらに本研究の概略についても示している。

第1章では、ロジウム錯体を触媒に用いることにより、コバルト触媒系では反応が進行しなかった含窒素化合物に対し、ヒドロシランと一酸化炭素を導入する反応が可能となることを示している。エナミンを用いた場合、基質分子の $\alpha$ -炭素原子へ位置選択的に一酸化炭素が導入され、対応するエノールシリルエーテルが得られることを明らかにしている。また、この反応の中間体に至る新たな経路として *N*, *N*-および *N*, *O*-アセタールの反応を検討し、基質分子中の炭素-窒素および炭素-酸素結合が切断された後、一酸化炭素の導入された生成物が得られることを明らかにしている。

第2章では、イリジウム錯体を触媒に用いたオレフィンとヒドロシランと一酸化炭素との反応について述べている。この反応ではオレフィンの末端炭素原子にのみ一酸化炭素が導入され、これまでのコバルトおよびロジウム触媒反応系では得られなかった型の生成物であるアシルシランのエノールシリルエーテルが得られることを明らかにしている。

結論では、ヒドロシランと一酸化炭素とを反応試剤とする触媒反応系において、これまでのコバルト触媒系では適用困難であった基質分子に対する一酸化炭素導入反応が可能となることや、これまでの触媒系では得られなかった型の生成物を与える新しい反応の触媒として、ロジウムおよびイリジウム錯体が有効であることを総括するとともに、これらの知見が、均一系触媒反応の分野の発展に寄与することが期待され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とを反応試剤に用いた新しい触媒反応系を開発することを目的とした研究の結果を述べたものであり、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することにより、従来のコバルト触媒系では反応が進行しなかった含窒素化合物に対し、

ヒドロシランと一酸化炭素を導入する反応が可能となることを明らかにし、特に基質分子にエナミンを用いた場合、基質の $\alpha$ -炭素原子へ位置選択的に一酸化炭素を導入できることを見いだしている。

(2) 上記反応の中間体に至る新たな経路を想定し、 $N$ ,  $N$ -および  $N$ ,  $O$ -アセタールの反応を検討し、その結果、炭素-窒素および炭素-酸素結合の切断に続いて一酸化炭素を導入するというこれまで例の少ない型の反応を見いだしている。

(3) イリジウム錯体を触媒に用いたオレフィンとヒドロシランと一酸化炭素との反応により、従来の触媒反応系では得られなかった型の生成物としてアシルシランのエノールシリルエーテルが得られる新しい反応を見いだしている。

以上のように、本論文は、ヒドロシランと一酸化炭素を反応試剤とする触媒反応系において、ロジウムおよびイリジウム錯体を触媒に用いることにより、種々の新しい反応が見いだされたことを述べたものである。これらの成果は均一系触媒反応の分野の発展に重要な知見を与えるものであり、広く合成化学や有機工業化学の分野に対しても貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。