

Title	STUDIES ON THE COBALT-CATALYZED REACTION WITH CARBON MONOXIDE AND HYDROSILANE
Author(s)	茶谷, 直人
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/1959">http://hdl.handle.net/11094/1959</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【 4 】

氏名・（本籍）	ちや 茶	たに 谷	なお 直	と 人
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6 4 4 0	号	
学位授与の日付	昭和 59 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	一酸化炭素とヒドロシランを用いるコバルト触媒反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 園田 昇 教授 松田 治和 教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民 教授 林 晃一郎			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はケイ素の特性を利用して炭素一遷移金属結合を形成させる新方法の確立ならびにその方法を用いる一酸化炭素の新触媒反応の開発を目的とした研究をまとめたもので、緒論、本論 3 章および結論から構成されている。

緒論では本研究の目的を述べている。

第 1 章では、コバルトカルボニル存在下、エステルおよびラクトンとヒドロシラン、一酸化炭素との反応について述べ、二級アルキルアセテートおよびそれに対応するラクトンを基質にした場合、良好な収率でエノールシリルエーテルが得られることを見出し、本触媒反応が合成化学的に有用であることを示している。さらに本反応がケイ素の高い酸素親和性に基づくことを明らかにし、三級アルキルアセテートに適用して三級炭素中心に対し効率良く一酸化炭素を取り込ませ得る可能性を示している。また反応性が高い基質を用いれば一酸化炭素が常温常圧でも基質に組み込まれることを見出し、本反応が C-グリコシドの合成に応用できることを明らかにしている。

第 2 章では、ヒドロシラン、遷移金属触媒を用いることにより、今まで不可能であったケトンのカルボニル炭素への一酸化炭素の導入が可能となることを示し、本反応によりシクロブタノンをジシロキシシクロペンテンに変換できることを明らかにしている。

第 3 章では、アリルアセテート、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物およびジエンモノエポキシドからの  $\pi$ -アリルコバルト錯体の新合成法を示している。

結論では、ヒドロシランとコバルト触媒を用いる一酸化炭素の反応についての研究成果を総括するとともに、ケイ素と酸素の親和性を駆動力として炭素一遷移金属結合を生成させることにより含酸素化合

物への一酸化炭素導入が可能であることを強調し、本研究で見い出された諸反応の合成化学上の意義を述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は一酸化炭素の合成化学的利用の新方法を開発する目的で行なわれた研究の成果をまとめたもので、その主な成果は以下のとおりである。

- 1) コバルトカルボニルを触媒としてエステルまたはラク톤をヒドロシラン存在下一酸化炭素と反応させることにより、アルコール性炭素に一酸化炭素が組み込まれたエノールシリルエーテルを高収率で合成している。
- 2) 三級アルキルアセテートを基質とする触媒反応により三級炭素中心での効率のよい一酸化炭素取り込みが生起することを見出し、さらにペンタアセチル-D-グルコース等の単糖を基質とし、一酸化炭素により立体選択的にアノマー位に炭素置換基を導入する新方法を確立している。
- 3) シクロブタノンと一酸化炭素、ヒドロシランとの反応によりジシロキシシクロペンテンへの環拡大官能基変換が起ることを示し、遷移金属を触媒としてケトンのカルボニル炭素への一酸化炭素導入が可能なることを明らかにしている。
- 4) コバルト触媒、一酸化炭素、ヒドロシランの反応における鍵触媒活性種がシリルコバルト錯体であることを示し、ケイ素の高い親和性を駆動力として炭素-遷移金属結合が生成し、含酸素化合物への一酸化炭素の取り込みが起ることを解明している。
- 5)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物、アリルアセテートおよびジエンモノエポキシドからのシリルコバルト錯体による $\pi$ -アリルコバルト錯体の新合成法を開発している。

以上のように本論文は一酸化炭素による含酸素有機化合物への新たな炭素官能基導入、ならびにその根底となる触媒反応、合成反応に関して数多くの重要な知見を得ており、その成果は学術的にも工業的にも寄与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。