



Title	STUDIES ON NEW CATALYZED REACTIONS USING HYDROSILANES AND CARBON MONOXIDE
Author(s)	Seki, Yoshio
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24510
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 ・ (本籍)	関 義 雄
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 2 6 0 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 25 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新しい触媒反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 園田 昇 (副査) 教授 竹本 喜一 教授 大河原六郎 教授 笠井 暢民 教授 大平 愛信 教授 桜井 洸 教授 阿河 利男 教授 林 晃一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はヒドロシランと一酸化炭素を用いる新しい触媒反応に関する研究の結果をまとめたものであり、緒言と本文 3 章および結論からなっている。

緒言では、ヒドロシランと一酸化炭素を用いる触媒反応を取りあげることの意義について述べ、特にオレフィンとの反応が新しい重要な反応を生起させる可能性を有するものであることを示すとともに、本研究の内容についての概要を述べている。

第 1 章では、種々のオレフィンとヒドロシランと一酸化炭素との反応に関する詳細な検討結果について述べている。すなわち、まず種々の触媒について活性を調べ、コバルトカルボニルが最も効果的であることを明らかにし、本触媒を用いてシクロヘキセン、1-ヘキセンおよびアクリル酸メチルなどの種々のオレフィンとの反応をおこない、それぞれ炭素数が一つ増加したエノールシリルエーテルを生成物とする新反応が生起することを見出している。さらに、種々のヒドロシランについて反応性の検討をおこない、トリアルキルシランが良好に反応することを明らかにし、また、本反応は中間体としてアルデヒドを経由して進行している可能性が大きいことを示唆している。

第 2 章では、第 1 章で述べた新反応のオレフィン以外の基質に対する適用範囲を検討し、特に環状エーテル類とヒドロシランと一酸化炭素との触媒反応により対応するシロキシアルデヒドが容易に得られることを明らかにしている。

第 3 章では、アルデヒドとヒドロシランと一酸化炭素との触媒反応を検討した結果について述べ、種々のアルデヒドとヒドロシランと一酸化炭素とをコバルトカルボニルを触媒として反応させることにより 1,2-ビスシロキシアルケンが一段階の反応で得られることを明らかにしている。

結論では、本研究の結果を総括するとともに、見出された新しい触媒反応の有機ケイ素化学、触媒化学および有機合成化学における意義を述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文はヒドロシランと一酸化炭素をオレフィンなどに同時に反応させ、炭素数の増加したシリル誘導体を合成する全く新しい触媒反応の開発を提示したものである。すなわち、ヒドロシランと一酸化炭素とオレフィンとの反応にはコバルトカルボニルが最も効果的であることを見出し、この新しい触媒反応によりオレフィンより炭素数の一個多いエノールシリルエーテル類を一段で合成することに成功している。

さらに、反応基質として環状エーテル類およびアルデヒド類との反応について検討を加え、それぞれシロキシアルデヒド類および 1,2-ビスシロキシアルケン類を与えることを見出すとともに、本反応がこれらの合成法として極めて有用であることを示している。また、これら新反応についての反応過程を追求し、いずれも触媒活性種はシリルコバルトカルボニルであり、ケイ素と酸素の親和性を駆動力として反応が生起するものであることを明らかにしている。

以上のように本論文はヒドロシランと一酸化炭素を用いる応用の広い新触媒反応を明らかにし、これを用いる種々の合成反応を確立したものであり、触媒化学および有機合成化学上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。