

Title	STUDIES ON THE COBALT CARBONYL CATALYZED CARBON CHAIN EXTENSION REACTION AND REDUCTION USING HYDROSILANES
Author(s)	Murai, Toshiaki
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27675
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	むら	い	とし	あき
	村	井	利	昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7327	号	
学位授与の日付	昭和61年4月22日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	コバルトカルボニルを触媒とするヒドロシランを用いた炭素鎖延長 反応および還元反応に関する研究			
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 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、ヒドロシランを用いた一酸化炭素の組み込み反応および還元反応を取り扱った研究成果をまとめたもので、緒論、本論2章および結論から成っている。

緒論では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べている。

第一章では、ヒドロシランとコバルトカルボニル触媒の組み合わせによる環状エーテル類への一酸化炭素挿入反応を解明した結果を述べている。すなわち3, 4および5員環環状エーテルの反応では、一分子の一酸化炭素が常温、常圧という温和な条件でシロキシメチル基として組み込まれ、ジオールジシリルエーテルに変換されることを明らかにしている。また、この変換がケイ素の酸素に対する高い親和性に基づくものであることを明らかにするとともに本変換反応により、有機合成上困難とされる求核的オキシメチル化が可能であることを示している。本反応の利用により3員環環状エーテルであるオキシラン類は、一酸化炭素により直接的に1, 3-ジオール誘導体に変換され、本反応が1, 3-ジオールの新しい合成法となり得ることを示している。

第二章では、コバルトカルボニル触媒存在下、ヒドロシランによる芳香族ニトリルの選択的還元反応の検討結果を述べている。すなわちベンゾニトリルのシアノ基に対して二分子のヒドロシランが付加することによりN, N-ジシリルアミンが得られることを示し、芳香族置換基としてメトキシ、メトシカルボニル、クロル、ジメチルアミノおよびシアノメチル基の導入が何ら本反応に影響を与えず、本反応が芳香族シアノ基に対して高い官能基選択性を有することを明らかにしている。

結論では、本研究で得られた重要な知見を総括している。

論文の審査結果の要旨

異種元素の化学的特性を利用する諸反応は、高効率ならびに高選択的有機合成を達成する手段を提供するものとして合成化学において注目されているところである。

本論文は、有機ケイ素化合物の特性を有機化合物炭素鎖延長反応ならびに還元反応に活用することにより、新しい有機合成手段を開発することを目的として行われた研究の結果をまとめたもので、その成果を要約すると次のとおりである。

- 1) ヒドロシラン類とコバルトカルボニル触媒を組み合わせることにより、環状エーテル類への一酸化炭素の新しい挿入反応を見出している。またこの挿入反応を応用して3, 4および5員環環状エーテル類に一酸化炭素を常温、常圧で組み込み、開環と同時に炭素鎖を延長させる新しい方法を確立している。
- 2) 環状エーテル類へのヒドロシランによる一酸化炭素の組み込み反応の過程を検討し、本反応が系中で生成するシリルコバルト錯体を触媒活性種として進行し、この錯体のケイ素原子のエーテル酸素原子に対する高い親和性が本反応の駆動力となることを明らかにしている。さらに本反応により、有機合成上困難とされる求核的オキシメチル化が可能となること、ならびに反応が高い立体選択性、位置選択性および官能基選択性を有することを明らかにしている。
- 3) ヒドロシラン類とコバルトカルボニル触媒を組み合わせることにより芳香族ニトリル類が相当するN, N-ジシリルアミン類に容易に還元されることを見出し、本反応の反応過程を明らかにするとともに、本反応が芳香族シアノ基に対する高い官能基選択性を有することを明らかにしている。

以上のように本論文は、ケイ素の特性をコバルト触媒反応に活用することにより新しい炭素鎖延長反応および還元反応を創出し、それらの応用に関する基礎的な知見を提供したもので、その成果は触媒化学および有機合成化学の分野における学術ならびに応用面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。