The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON THE TRANSITION METAL-CATALYZED RING-OPENING REACTIONS OF SILOXYCYCLOPROPANES
Author(s)	以倉, 聖
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38189
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【6】

氏　　名	以倉　聖（いくら　きよし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　10717　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 TRANSITION METAL－CATALYZED RING －OPENING REACTIONS OF SILOXYCYCLOPROPANES （遷移金属触媒によるシロキシシクロプロパンの環開裂反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授　園田　昇 （副査） 教授　松田　治和　　教授　黒沢　英夫　　教授　村井　眞二 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，遷移金属触媒による高選択的反応の開発を目的とし，とくに電子供与性基であるシロキシ基を有するシクロプロパンと遷移金属錯体の反応を系統的に検討した結果をまとめたものであり，緒言と本論4章，および総括からなっている。

緒言では，本研究の背景と目的，ならびに研究成果の概要について述べている。

第1章は，遷移金属錯体としてロジウム錯体を触媒量用いることにより，シロキシシクロプロパンを効率よく異性化できることを述べている。本異性化反応は，シクロプロパン環の置換様式に応じて，高選択的にエノールシリルエーテルおよびアリルシリルエーテルを与えること，また，それぞれの反応は立体選択的に進行することを明らかにしている。

第2章では，白金触媒としてエチレン配位の塩化白金錯体を用いることにより，シロキシシクロプロパンのアリルシリルエーテルへの異性化が効率よく進行すること，また，本異性化反応は室温という温和な条件下で，位置および立体選択的に進行することを示している。さらに，光学活性な基質を用いることにより，その光学純度を損なうことなく，光学活性のアリルシリルエーテルの合成が可能であることを明らかにしている。

第3章では，2位に置換基のないシロキシシクロプロパンを基質に用い，先の白金錯体と化学量論量の反応を行うことにより，β－白金ケトンが安定に単離可能であることを述べている。さらに，得られたβ－白金ケトンの構造を，X線構造解析等により明らかにするとともに，特異な構造を有するこの錯体の反応性についての知見を得ている。また，アリルシリルエーテルに異性化可能であった双環性のシロキシシクロプロパンを，一酸化炭素雰囲気下，反応させることにより，β－白金ケトンの単離が可能であることを明らかにしている。

第4章では，これまで熱による転位反応のみ知られていたビニルシロキシシクロプロパンの5員環エノールシリルエーテルへの転位が，ニッケル触媒を用いることにより，温和な条件下，高選択的に進むことを述べている。

総括では，上記の遷移金属錯体とシロキシシクロプロパンとの反応により得られた知見をまとめるとともに，本研究の意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は有機合成に有用な高選択的反応の開発を目的とし，電子供与性基であるシロキシ基を有するシクロプロパンと遷移金属錯体の反応挙動を系統的に検討した結果をまとめたもので，その主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) シロキシシクロプロパンがロジウム錯体を触媒とすることにより，シクロプロパン環の開裂を起こし，シクロプロパン環の置換様式により，高選択的にエノールシリルエーテルおよびアリルシリルエーテルを与えることを明らかにしている。

(2) 白金触媒としてエチレン配位の塩化白金錯体を用いることにより，シロキシシクロプロパンのアリルシリルエーテルへの位置選択的異性化が，温和な条件下で効率よく進行することを見いだし，本反応の機構について多くの重要な知見を得ている。

(3) 2位に置換基を有しないシロキシシクロプロパンと白金錯体との化学量論量の反応により，β－白金ケトン類が安定に単離し得ることを示し，X線構造解析等によりその構造を明らかにするとともに，その錯体の反応性について多くの知見を得ている。

(4) ビニルシロキシシクロプロパンの5員環エノールシリルエーテルへの転位が，ニッケル触媒を用いることにより，高選択的に進むことを明らかにしている。

以上のように本論文は，シロキシシクロプロパンの遷移金属錯体触媒による環開裂反応を詳細に検討し，基質と各種触媒との選択により反応挙動が大きく異なることを明らかにするとともに，有機合成中間体としてシロキシシクロプロパン類が有用であることを示したもので，触媒化学および有機合成化学の発展に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。