

Title	THE STUDY OF RUTHENIUM-AND RHODIUM-CATALYZED REACTIONS INVOLVING THE CLEAVAGE OF C-H AND C-F BONDS
Author(s)	石井, 裕
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40624">https://hdl.handle.net/11094/40624</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	石井 裕 <small>いし いたか</small>
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13858 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	THE STUDY OF RUTHENIUM- AND RHODIUM-CATALYZED REACTIONS INVOLVING THE CLEAVAGE OF C-H AND C-F BONDS (ルテニウムおよびロジウム錯体による炭素-水素および炭素-フッ素結合の切断を含む新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 井上 佳久    教授 馬場 章夫    教授 松林 玄悦 教授 坂田 祥光    教授 野村 正勝    教授 池田 功 教授 黒澤 英夫    教授 真嶋 哲朗    教授 田中 稔

### 論文内容の要旨

本論文は、ルテニウムおよびロジウム錯体による炭素-水素および炭素-フッ素結合の切断を鍵過程とする、触媒反応に関する研究のまとめであり、緒言、本論三章、および総括より構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、とくに、分子内配位を手掛りとした遷移金属錯体による炭素-水素結合および炭素-フッ素結合の切断を含む触媒反応に関するこれまでの研究例を論評している。さらに本研究の概略について述べている。

第一章では、ルテニウムおよびロジウム錯体を触媒とする、オレフィン性炭素-水素結合と一酸化炭素とオレフィンとのカップリング反応について述べている。炭素-水素結合のカルボニル化反応の触媒としてルテニウムだけではなくロジウムも高い触媒活性があることを明らかにしている。また、エチレンをはじめ種々のオレフィンがカルボニル化反応に適用できることを明らかにしている。

第二章では、ロジウム触媒による、ピペラジン誘導体と一酸化炭素とエチレンとの脱水素反応をともなったカルボニル化反応について述べている。また、この反応の脱水素段階には、飽和炭素上の炭素-水素結合の切断が含まれていること、さらに、分子内の配位原子として窒素だけではなく酸素も利用可能であり、カルボニル化反応を促進することを明らかにしている。

第三章では、ロジウム触媒存在下、フルオロベンゼン類とジシランとの間のフッ素-ケイ素交換反応について述べている。分子内の配位原子として窒素および酸素が利用できることを明らかにしている。

総括では、本研究で得られた結果をまとめて述べるとともに、これらの知見が均一系触媒反応の発展に寄与するものであることを述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、分子内配位を利用した、化学的に安定な結合の切断を含む新しい型の触媒反応に関する研究をまとめたものである。主な成果を要約すると次のとおりである。

(1)ルテニウムおよびロジウム触媒存在下、ピリジルオレフィンと一酸化炭素とオレフィンとの反応により、炭素-

水素結合切断を含むカルボニル化が位置選択的に効率よく進行することを明らかにしている。

(2)ロジウム錯体を触媒とする、ピペラジン誘導体と一酸化炭素とエチレンとの反応により、ピペラジン環の脱水素をともなったカルボニル化が効率よく進行することを明らかにしている。

(3)(2)で述べた反応には、素反応として都合二度の炭素-水素結合切断過程が含まれていることを明らかにしている。

(4)ロジウム錯体存在下、フルオロベンゼン類とジシランとの反応により、炭素-フッ素結合切断を含むフッ素-ケイ素交換が触媒的に進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文は炭素-水素結合の直接カルボニル化や、炭素-フッ素結合の切断を含む触媒反応について述べたものである。これらの成果は、均一系触媒化学の分野だけでなく、有機金属化学や有機合成化学の分野に対しても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。