

(別記様式第5号)

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(生)甲第61号	氏名	西村 佳真
学位審査委員	主査 副査 副査 副査	大西 正義 田丸 良直 岩尾 正倫 馬越 啓介	
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>西村佳真君は、平成12年3月に長崎大学工学部を卒業後、直ちに長崎大学大学院生産科学研究科に入学、そして平成14年度に長崎大学大学院博士後期課程に進学し、現在に至っている。</p> <p>同君は、その間、有機金属化学、錯体化学の研究に従事し、現在まで3編の論文を発表、1編の論文を受理、1編の論文を投稿予定としている。これらの成果を、平成16年12月に主論文「高機能性窒素及びリン系配位子群に支援された(アルキニル)ルテニウム錯体に関する研究」として完成させ、参考論文4編を添え、長崎大学大学院生産科学研究科教授会に博士(工学)の学位を申請した。</p> <p>長崎大学大学院生産科学研究科教授会は、平成16年12月16日の定例研究科教授会において、論文内容の要旨を検討し、学位審査委員会を組織、その内容を検討した。平成17年1月27日に公開論文発表会を開催、論文内容は画期的なものを含み、質疑応答も要領を得て正確であった。そして、学位審査委員会構成員全員が合格と判定し、平成17年2月17日の研究科教授会に報告した。</p> <p>同論文は序章と以下の4章から構成されている。</p> <p>第一章では、(ポリピラゾリルボラト)(ニトロシル)ルテニウムの新規アルキニル及びその関連錯体に関する研究について論述。</p> <p>(アルキニル)ルテニウム錯体は、末端アルキンの分子変換反応における中間体として重要であり、その反応性はルテニウム周りの配位子によって大きく変化する。西村佳真君は、直線型 NO^+ 屈曲型 NO^- の配位様式の変換の可能性を持ち、電子的にフレキシブルな特性を期待できる(ニトロシル)ルテニウム錯体“$\text{Ru}(\text{NO})$”を注目した。これから誘導したポリピラゾリルボラト配位のモノ及びビス(アルキニル)錯体の水和反応では、π-アルキン錯体を經由した、ケトニル、ビス(ケトニル)、アシル(ケトニル)、メタラサイクル錯体など、多くの興味深い錯体を得ることに成功した。一般的に</p>			

ルテニウムでは、ビニリデン錯体を經由した反応が進行することがよく知られていた。これに対し、本反応では、 π -アルキン錯体を經由した反応が高選択的に進行、さらに収率よく生成物を与えており、ルテニウムを用いた末端アルキン活性化の化学に大きく貢献した。

第二章では、(シクロペンタジエニル)(ニトロシル)ルテニウムの新規アルキニル及びその関連錯体に関する研究について論述。

しばしばポリピラゾリルボラトと比較されるシクロペンタジエニルが配位した(アルキニル)(ニトロシル)ルテニウム錯体の酸存在下での水和反応を行い、ポリピラゾリルボラト配位の錯体と同様、 π -アルキンを經由した反応が進行することを発見した。これにより、直線型 NO^+ から屈曲型 NO^- への配位形式の転換を通じた、ルテニウム上の電子密度の低下によって、 π -アルキンを經由した可能性がいっそう高まった。

第三章では、(ジホスフィノフェロセン)(アルキニル)ルテニウム及びその関連錯体に関する研究について論述。

フェロセン骨格を持つビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)は、中心金属イオンや共存配位子の特徴に十分適合できるフレキシビリティを有している。西村佳真君は、dppf が配位した新規アルキニル錯体に $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を作用させ、配位不飽和錯体を得ることに成功した。さらに、配位不飽和構造を安定に保つことができる2つの理由を発見した。(1) ルテニウム上の空いた配位座をフェロセン部位で立体的に保護、(2) Fe から Ru への電荷移動相互作用。また、配位不飽和錯体に CO , MeCN , $^t\text{BuNC}$ といった二電子供与性配位子を作用させると、dppf の配位様式がトランス型からシス型へと変換することを見出した。

第四章では、(ジホスフィノフェロセン)ルテニウムのジヒドリド錯体の反応について論述。

dppf が配位した(ジヒドリド)ルテニウム錯体から誘導される、ルテニウム(0)錯体へのアリルハライドの酸化的付加反応を試み、ハライド架橋ルテニウム二核錯体を得た。本反応では、ルテニウム(0)種を介在せずに、ラジカルが発生も含め複雑な反応経路をたどっているものと考えられる。得られたハライド架橋錯体は、窒素系芳香族塩基による架橋切断反応、 Fe(III/II) の酸化還元挙動など、興味深い化学反応性や電気化学的性質を示すことを発見した。

なお、第一章の内容については *Organometallics*, 並びに *J. Am. Chem. Soc.*, に公表、またさらに *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, にも受理されている。第三章の内容については *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, に公表されている。第四章については *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, に投稿予定である。

以上のように本論文は有機金属化学、錯体化学の進歩に大きく貢献するものであると認め、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。