

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(生)乙第14号	氏名	山口 護
学位審査委員	主査	教授	大西 正義
	副査	教授	田丸 良直
	副査	教授	岩尾 正倫
	副査	教授	松林 法寛
	副査	准教授	馬越 啓介
<p>・論文審査の結果の要旨</p> <p>山口護君は、長崎大学工学部応用化学科を平成13年3月に卒業後、平成13年4月に、長崎大学大学院生産科学研究科博士前期課程(物質工学専攻)に入学した。平成15年3月には同課程を修了し、平成15年4月に長崎大学大学院生産科学研究科博士後期課程(物質科学専攻)に進学した。平成19年3月に同課程を単位取得の後に退学し、今回の学位申請に至っている。</p> <p>同君は、その間、錯体化学と有機金属化学の研究に従事し、研究成果の主要な部分をまとめた学位論文を平成19年12月に完成させ、参考論文2編(いずれも審査付きの国際学術誌の英文論文で、2編とも公表済)を添えて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19年12月19日定例教授会において論文内容の要旨を検討し、受理決定のもとに学位審査委員会を組織し、その内容を検討した。また、平成20年1月28日に公開論文発表会を開催するとともに口頭による最終試験を行なった。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。学位審査委員会は、合格と判定し、平成20年2月20日の研究科教授会に報告した。</p> <p>提出された論文「ポリピラゾリルボラト及び関連の第15族原子配位ユニットを含むルテニウム並びにパラジウム錯体の合成と性質」は、ポリピラゾリルボラト配位子、即ち、<math>[BR(pz)_3]</math> (<math>pz</math>、ピラゾリル基；<math>R</math>、<math>pz</math>または<math>H</math>)及びこれらに置換基を導入した類似の多座配位子群、さらに単座ではあるが同じ窒素原子配位のピリジン類配位子並びに同じ15族元素のリン原子配位の単座ホスフィン類配位子を含むルテニウム錯体に注目した。そして、ハーフサンドイッチ型(ポリピラゾリルボラト)ルテニウム錯体の開発とアルキン類との反応性の調査、トリス(ピラゾール)誘導錯体によるハロゲン負イオンの取り込み、さらにハーフサンドイッチ錯体のポリピラゾリルボラトの(N, N, N)三座配位を、窒素またはリン原子を配位原子とする単座配位子2個及び塩素負イオン単座配位子1個を同様に配置した(ニトロシル)ルテニウム錯体とアルキン類との反応性の調査、また<math>t</math>-ブチル置換の二座配位ポリピラゾリルボラトを含む(<math>\pi</math>-アリアル)パラジウム錯体の合成とその動的挙動の解明等の研究の成果をまとめたものである。</p>			

本論文は、序章、小テーマ毎に研究成果をまとめた4つの章、そして総括の全6章からなる。

第一章「(ポリピラゾリルボラト)(ピラゾラト)(ピラゾール)ルテニウム錯体の合成と性質に関する研究」では、ハーフサンドイッチ型(ポリピラゾリルボラト)ルテニウムでベンズニトリル配位子を含む錯体 $[\text{Ru}\{\text{B}(\text{pz})_4\}\text{Cl}(\text{PhCN})_2]$ に3,5-ジメチル置換のポリピラゾリルボラトを作用させると、置換ポリピラゾリルボラトが分解し、(ピラゾラト)(ピラゾール)錯体 $[\text{Ru}\{\text{B}(\text{pz})_4\}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_2]$ が得られた。これを $\text{HBF}_4$ で処理し、トリス(ピラゾール)錯体に変換した。この錯体は、トリス(ピラゾール)部分の3個のNH上にそれとの水素結合によるハロゲン負イオンの捕捉を示した。

第二章「(ポリピラゾリルボラト)(ベンズニトリル)ルテニウム錯体の1-アルキンへの反応性に関する研究」では、錯体 $[\text{Ru}\{\text{B}(\text{pz})_4\}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PhCN})]$ の生成を $[\text{Ru}\{\text{B}(\text{pz})_4\}\text{Cl}(\text{PhCN})_2]$ とフェニルアセチレンの反応から確認したが、空気中では不安定で単離できなかった。しかし置換ポリピラゾリルボラトを用いて、類似のベンジル(カルボニル)錯体を安定錯体として単離でき、その性質を検討した。また他に、OH置換のアセチレン類も試み、これらの研究成果をまとめた。

第三章「含窒素複素環および三級ホスフィン等の第15族原子配位ユニットを含む(ニトロシル)ルテニウム錯体と1-アルキンの反応」では、第二章を参考にし、窒素またはリンを配位原子とする単座有機配位子を2つ並びに塩素負イオン配位子1つを同様に配置した(ニトロシル)ルテニウム錯体とアルキン類との反応性を研究した。リン配位原子を含むホスフィンLの(ニトロシル)ルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{L})_2]$ と1-アルキン類との反応性を検討した。予想されたオリゴ(アルキニル)錯体ではなく、5配位ビニリデン錯体 $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_2(=\text{C}=\text{CHR})]$ の生成を発見した。さらに、このビニリデン錯体と内部アルキン類との反応から、数種の6配位(ルテナシクロブテン)ルテニウム錯体を単離し、その性質を研究した。

第四章「{テトラキス(3-*tert*-ブチルピラゾリル)ボラト}パラジウム錯体の動的挙動に関する研究」では、*t*-ブチル置換ポリピラゾリルボラトの( $\pi$ -アリル)パラジウム錯体の合成とその動的挙動の解明等の研究の成果をまとめた。温度可変NMRスペクトル及び単結晶構造解析データの整理より、ポリピラゾリルボラト配位子の新しい立体化学的にノンリジッドな動的挙動を発見し、ピラゾリル基に導入した3-*t*-Bu置換基がそのノンリジッドな動的挙動に及ぼす影響を解明した。

平成20年2月20日に開催の研究科教授会は、本論文が錯体化学と有機金属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。