

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(生)甲 第153号	氏名	浅山 大樹
学位審査委員	主査	大西 正義	
	副査	田丸 良直	
	副査	岩尾 正倫	
	副査	馬越 啓介	
論文審査の結果の要旨			
<p>浅山大樹君は、平成15年3月に長崎大学工学部応用化学科を卒業し、直ち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。そして平成17年4月に長崎大学大学院博士後期課程(物質科学専攻)に進学し、現在に至っている。</p> <p>同君は、主に有機金属化学と錯体化学の研究に従事し、これまでに所定の単位を修得するとともに、研究成果の主要な部分をまとめた学位論文「(ポリピラゾリルボラト)ルテニウム錯体上での配位NO分子の結合形成反応およびアルキン類への付加反応に関する研究」を完成させ、参考論文3編(いずれも審査付きの国際学術誌の英文論文;内2編は公表済、残る1編はin press)を添え、平成19年12月、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日定例研究科教授会において、論文内容の要旨を検討し、受理を決定後、学位審査委員会を組織した。同委員会は、主査を中心に論文内容を慎重に審議した。平成20年1月28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。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>同論文は序章と以下の5章から構成されている。</p> <p>第一章では、アルキニル(ニトロシル)ルテニウム錯体の合成とその付加反応について論述。</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。ニトロシル配位子(NO)は、直線型NO<sup>+</sup>⇌屈曲型NO<sup>-</sup>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性質から多様なルテニウム錯体の反応性の発現を期待できる。本章では、トリスピラゾリルボラト(Tp)を有する(ニトロシル)ルテニウム錯体において、トリメチルシリルアセチレンの水和反応性を詳細に検討し、ビニリデ</p>			

ン中間体の存在を明らかにし、トリメチルシリル基の影響を解明した。

第二章では、ジニル配位子を有する(ニトロシル)ルテニウム錯体の合成とその反応性に関する研究について論述。

ジニル配位子は、炭素-炭素三重結合が2つ繋がった配位子であり、ビニリデンより炭素鎖が2つ長いブタトリエニリデン中間体を形成することが知られている。ジニル配位子を有する(ニトロシル)ルテニウム錯体を合成し、その反応性を検討したところ、(3-ヒドロキシアルキニル)(ジニル)錯体より変換された( $\alpha$ -ホスホニオアレニル)(ジニル)錯体種から、アルキニル部位の三重結合とアレニル部位およびベンゼン環の二重結合の3つで[4+2]環化付加を経由したナフタレン骨格を有する四員環錯体の形成を見出した。これは、これまでに報告されていない物質変換反応である。

第三章では、(ニトロシル)ルテニウム錯体における特異な N-N カップリング反応：新規 N(=O)-N(=O)架橋二核錯体の単離について論述。

遷移金属上の NO 配位子の活性化は、生物無機化学的および環境化学的な観点から非常に重要である。TpRuCl<sub>2</sub>(N=O)錯体とピラゾールの反応をトリエチルアミン共存下で行ったところ、興味深い NO 配位子同士が N-N カップリングした、N(=O)-N(=O)架橋二核錯体を得た。この N-N 間の結合は酸化により容易に開裂し、還元により容易に再結合する。また、N(=O)-N(=O)部位はプロトン酸との作用により N<sub>2</sub>O を放出しオキソ架橋種を生成する。この一連の反応は、微生物の NO 還元酵素と類似の反応を行っており、未だ解明されていない触媒機構に対する重要な知見を与えた。

第四章と第五章では、(ニトロシル)ルテニウム錯体における N-C カップリング反応について論述。NO 分子の有機分子への固定化は、付加価値の高いニトロソ化合物を与える直接的な手法として注目されているが、ニトロソ基を有するアルケンに関してはニトロソ基の高い活性のため、目的とする化合物の単離は困難である。TpRuCl<sub>2</sub>(N=O)と 2-ビニルピリジン、2-エチニルピリジンおよびアミン存在下における三級ホスフィンとの反応から、ニトロソエチニル部位を有する錯体の単離に成功した。これは、NO 分子を有機分子に直接固定化するための手法に関する有用な情報を与えた。

以上のように本論文は有機金属化学並びに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。

(別記様式第6号)

最終試験の結果の要旨

報告番号		氏名	浅山 大樹
学位審査委員	主査	大西 正義	印
	副査	田丸 良直	印
	副査	岩尾 正倫	印
	副査	馬越 啓介	印
<p>最終試験の結果の要旨</p> <p>最終試験として、平成20年1月28日(月)午後2時30分～4時00分にかけて、論文題目「(ポリピラゾリルボラト)ルテニウム錯体上での配位 NO 分子の結合形成反応およびアルキン類への付加反応に関する研究」に関して約45分の内容発表、および約45分の質疑応答を行った。多くの質問がなされたが、以下にその一部を載せる。</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) これまでのアルキニル錯体とトリメチルシリルアルキニル錯体との反応性の違いは何に依存しているか。またそれはトリメチルシリル基の安定化効果により中間体を安定化させているためなのか。</li><li>2) 異性化により生成したナフタレン骨格を有する四員環錯体は、一方の異性体のみが選択的に形成しているが、要因は何か。また、その反応を途中の段階で止めた場合においても、生成物は1種類のみなのか。</li><li>3) ナフタレン骨格を有する四員環錯体は、速度論的生成物か熱力学的な生成物か。</li><li>4) その合成した四員環錯体からナフタレン骨格を含んだ有機物を取り出すことは可能か。また、取り出す場合どういう条件で取り出すことが可能か。</li><li>5) N(=O)-N(=O)架橋二核錯体の酸化反応で、一価の銀を用いたのは何故か。</li><li>6) Et<sub>3</sub>Nの酸化反応は他のルテニウム錯体でも起こるのか。</li></ol> <p>浅山大樹君は、これらの質問に対して要領よく的確に、明確な回答を与え、質問者の納得を得た。</p> <p>以上の発表、質疑応答の内容から判断し、学位審査委員会は、最終試験を合格と判断し、博士(工学)の資格ありと判定した。</p>			

