

豊橋技術科学大学長 殿

平成 6年 2月 28日

審査委員長 伊藤浩一



論文審査及び最終試験の結果報告書

このことについて、下記の結果を得ましたので報告いたします。

記

学位申請者	増田 克之	学籍番号	第 851512 号
申請学位	博士(工学)	専攻名	材料システム工学専攻
論文題目	Preparation and Catalysis of Cationic Organoruthenium Complexes 「有機ルテニウム・カチオン錯体の合成と触媒作用」		
公開審査会の日	平成 6年 2月 21日		
論文審査の期間	平成 6年 1月 27日~平成 6年 2月 28日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成 6年 2月 21日	最終試験の結果	合格

論文内容の要旨

本論文では、ルテニウムの新たな炭素-炭素結合形成機能を解明し、それらの反応機構を詳しく解析した結果が論じられている。第1章で関連する従来の研究を紹介したのち、第2章では、シクロペンタジエン系支持配位子、 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ 、で基質の接近を的確に規制したカチオン性共役ジエン錯体が、2分子の共役ジエン類の [4+4] 付加環化を高選択的に進行させることを発見した結果を論じ、この系の量論反応を詳細に検討して新たな炭素8員環生成機構を提案している。

第3章では、カチオン性共役ジエン錯体  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^4\text{Diene})]^+$  が非共役ジエン類と特異な位置選択性で炭素-炭素結合形成することを単結晶X線構造解析により明らかにし、この量論反応を共役ジエンと非共役ジエンまたは末端アルケンとの触媒的共二量化に拡張している。第4章では共役ジエンとアルキン類との [4+2] 付加環化をルテニウム配位子場を活用して達成するとともに、4価ルテニウム・ヒドリド活性種への挿入反応の最初の例を提供している。第5章にはアルキン類の反応の拡張として、2-ブチンの [2+2] 付加環化によるシクロブタジエン・ルテニウム錯体の合成が、第6章には炭素-炭素結合生成の重要中間体であるビス- $\pi$ -アリル・ルテニウム(IV)モデル錯体の合成と構造解析が述べられている。

審査結果の要旨

多様な酸化状態と配位数をとるルテニウム化合物は、ベンゼン環をも切断できる強力な酸化剤や水素化触媒をはじめ、有機変換の反応剤としての応用がこれまで官能基変換に限定されていた。しかし、より精密な反応制御が必要な炭素骨格構築を目的とする変換の反応剤としては、ルテニウムの多様な酸化状態の制御が著しく困難なため、その炭素-炭素結合生成機能は比較的最近まで注目されなかった。

申請者は、ルテニウムの2価と4価の2電子移動過程が、酸化的環化を基礎とする炭素-炭素結合生成と適合することに着目し、電子供与性と大きな立体効果を合わせ持つ炭素5員環配位子で基質が接近する方向を規制し、金属中心に陽電荷を付与することによって、目的の酸化・還元過程を安定的に稼働させつつ、複数の不飽和基質相互間に、炭素-炭素結合を効率よく高選択的に形成させる方法論を開発した。とくに、ブタジエンの [4+4] 付加環化の鍵となる不安定中間体を単離しX線構造解析した成果、イソプレンの位置および立体選択的かつペリ選択的な [4+4] 付加環化を達成し、重水素ラベル実験で反応機構を証明した成果、ペンタジエン二量化によるビス- $\pi$ -アリル・ルテニウム(IV)錯体のX線構造解析を行なった成果は顕著である。以上により、本論文は博士(工学)の学位に相当するものと判定した。

審査委員

伊藤浩一 (伊藤) 伊藤健児 (伊藤) 青木克之 (青木)  
 西山久雄 (西山) 印 印

(注) 論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。