

Title	Studies on $\eta^6$ -Arene Ruthenium(II) Complexes Containing Side-arm Donor Group
Author(s)	宮木, 義治
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42391">https://hdl.handle.net/11094/42391</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	宮 木 義 治
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16182 号
学位授与年月日	平成13年3月23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	Studies on $\eta^6$ -Arene Ruthenium(II) Complexes Containing Side-arm Donor Group (側鎖に配位性官能基を有するアレーンルテニウム錯体に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 黒澤 英夫
	(副査) 教授 野村 正勝    教授 村井 眞二    教授 井上 佳久 教授 池田 功    教授 馬場 章夫    教授 神戸 宣明 教授 松林 玄悦    教授 真嶋 哲朗    教授 坂田 祥光 教授 田中 稔

### 論文内容の要旨

本論文は、側鎖に配位性官能基を有するアレーンルテニウム錯体の新規合成法とその反応性について述べたものである。本論文は、緒言と本論三章および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的および概要について述べている。

第一章では、いくつかの補助配位子を持つ、単核ルテニウムキレートアルコール、アミン、ホスフィン錯体を合成し、その構造を種々の分析方法により明らかにしている。このうち、アルコールキレート錯体のヒドロキシル基の酸性度はアルコール自身のそれよりもかなり大きくなることを見い出している。また、強固に配位できるホスフィンキレート錯体を用いた系では、1置換ベンゼンを配位子とするアレーンルテニウム錯体では見られない、カルボニル配位の安定性が増大することを見い出している。

第二章では、側鎖のアルコキシ基がキレートおよび架橋配位した、2核および3核錯体を合成し、その構造を主にX線結晶構造解析で明らかにしている。とくに2核アルコキシユニットがフレキシブルに動くことで、2核錯体の架橋部分には様々な大きさを有する配位子が導入できることを明らかにしている。また、シス-アゾベンゼンを配位子に持つ2核錯体は可視光領域に特徴的な吸収を有し、照射する光の波長を変化させることで、アゾベンゼンの配位と解離を制御できるフォトクロミックな錯体であることを明らかにしている。

第三章では、第一章で合成したアルコールキレート錯体を触媒前駆体に用いる、ジエン類の環化異性化反応および閉環メタセシス反応について検討している。その結果、共触媒を変えることで反応パターンの制御が可能なことを見い出している。また、側鎖の有無が触媒活性に影響することも見い出している。

総括では、上記の結果をまとめるとともに、本研究の意義について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、側鎖に配位性官能基を有するアレーンルテニウム錯体の新規合成法とその反応性について述べたものである。以下に得られた結果について要約する。

(1)いくつかの補助配位子を持つ、単核ルテニウムキレートアルコール、アミン、ホスフィン錯体を合成し、その構

造を種々の分析方法により明らかにしている。このうち、アルコールキレート錯体のヒドロキシル基の酸性度はアルコール自身のそれよりもかなり大きくなることを見い出している。また、強固に配位できるホスフィンキレート錯体を用いた系では、1置換ベンゼンを配位子とするアレーンルテニウム錯体では見られない、カルボニル配位の安定性が増大することを見い出している。

- (2)側鎖のアルコキシ基がキレートおよび架橋配位した、2核および3核錯体を合成し、その構造を主にX線結晶構造解析で明らかにしている。とくに2核アルコキシユニットがフレキシブルに動くことで、2核錯体の架橋部分には様々な大きさを有する配位子が導入できることを明らかにしている。また、シス-アゾベンゼンを配位子に持つ2核錯体は可視光領域に特徴的な吸収を有し、照射する光の波長を変化させることで、アゾベンゼンの配位と解離を制御できるフォトクロミックな錯体であることを明らかにしている。
- (3)第一章で合成したアルコールキレート錯体を触媒前駆体に用いる、ジエン類の環化異性化反応および閉環メタセシス反応について検討している。その結果、共触媒を変えることで反応パターンの制御が可能であることを見い出している。また、側鎖の有無が触媒活性に影響することも見い出している。

以上のように本論文は、種々の側鎖を有する新規アレーンルテニウム錯体の合成法、構造、反応性を明らかにしており、有機金属化学の分野に寄与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のあるものと認める。