

専攻	材料システム 工学専攻	学籍番号	851512	指導教官氏名	伊藤 健兒	
申請者氏名	増田 克之				西山 久雄	
					永島 英夫	

## 論文 要 旨

論文題目	有機ルテニウムカチオン錯体の合成と触媒作用
------	-----------------------

(要旨 1,200字以内)

遷移金属錯体は様々な有機化合物の高選択的変換反応の均一系触媒として広く用いられている。均一系触媒の反応性と選択性は、遷移金属元素と支持配位子の分子構造を分子レベルで的確に選択することによって精密に制御することができる。本論文の著者はシクロペンタジエニル ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ; Cp) またはペンタメチルシクロペンタジエニル ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ; Cp\*) 基を支持配位子にもつ電子欠損性ルテニウム錯体の合成、構造決定、ならびに選択的触媒作用について検討した成果をこの学位論文としてまとめた。

Cp\*Ru( $\eta^4\text{-diene}$ )X, (diene=butadiene, isoprene, X=Cl, Br) を銀トリフラートの存在下、対応する過剰の共役ジエンと反応させたのち一酸化炭素を導入したところ、位置およびペリ選択的な[4+4]付加環化体である1,5-シクロオクタジエン類を配位子とするルテニウム(II)カチオン錯体が生成した。しかしジエン成分として1,3-ペンタジエンを用いて同様の反応を行なったところ、尾-頭位で位置選択的に炭素-炭素結合生成し、直鎖二量化したルテニウム(IV)ビス( $\pi\text{-アリル}$ )カチオン錯体が生成した。これらの量論的二量化反応は、触媒反応に拡張することができ、ブタジエン、イソプレン、および1,3-ペンタジエンから、触媒量のCp\*Ru<sup>+</sup>を用いて多様な直鎖ならびに環状二量体を高選択的に合成できることを明らかにした。

量論反応で生じた錯体の X 線構造解析と重水素標識実験の結果をもとに、新しい環状二量化反応機構を提案した。

Cp\*Ru( $\eta^4$ -butadiene)<sup>+</sup> のブタジエン配位子と 1,5-ヘキサジエンの共二量化反応を検討したところ、位置選択的に炭素-炭素結合形成した分岐型トリエンを配位子とするカチオン錯体が生成することを発見した。このトリエンカチオン錯体についても X 線構造解析によって構造を確認した。さらにこの量論的炭素-炭素結合生成反応を、ブタジエンと 1,5-ヘキサジエンおよび 1-ヘキセンを用いる触媒的共二量化触媒反応に拡張した。

一方、Cp-および Cp\*Ru( $\eta^4$ -butadiene)<sup>+</sup> とアセチレンを反応させたところ、1:1 環状付加錯体および 1:2 付加錯体を生成した。重水素化アセチレンを用いた反応結果から、新規 1:2 付加錯体のビニルシクロヘキサジエン配位子は、ルテニウム(IV)シクロヘキサジエニル-ビニル中間体の還元的脱離を経て生成することを証明した。ビニル・ルテニウム(IV)中間体の生成は、これまで例のない Ru(IV)ヒドリド種に対するアセチレン分子の挿入により説明できる。プロピン、2-ブチンなどをアルキン成分とする類似の反応により、カチオン性トリエン錯体またはアリーニ錯体が生成することを明らかにした。

ルテニウムカチオン種の反応のうち、共役ジエン錯体と  $\pi$ -アリル錯体の相互変換について最後に述べる。ジエニル位 C-H 結合の活性化によるアリル錯体からジエン錯体への変換、対アニオンの求核攻撃によるジエン錯体からアリル錯体への変換が起こることを明らかにした。