

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 PANGAN, LOURDES N

本論文は 5 章からなる。第 1 章は序論であり、本論文のボラン化学における位置づけが示されている。第 2 章はジルテナペンタボランクラスター *nido*-[(Cp*Ru)₂(μ-H)(B₃H₇)] (1) と PR₃ (PR₃ = PMe₂Ph, PPh₃) との反応で[(Cp*Ru)₂(μ-H)-(//μ-η⁴-B₂H₅)(PR₃)] (3) が生成することが述べられ、その構造が明らかにされている。また、1 と PR₃ (PR₃ = PPh₂, P(OPh)₃) との反応では *arachno*-[(Cp*Ru)₂(μ-H)(B₃H₈)(PR₃)] (2) の生成が確認された。第 3 章では熱による 3 の異性化反応と生成物 4 の構造および分子の動的挙動が議論されている。第 4 章では 1 と P(OR)₃ との反応による新たなホスフィド架橋ジルテナペンタボラン (6) の生成が報告されている。第 5 章では本研究で得られた成果をまとめ、1 とホスフィン類との反応がホスフィンの塩基性の強さ、置換基の種類に依存することが整理されている。

ボラン（ホウ素水素化物）は一般にクラスター化合物と呼ばれる籠状の構造をもつ。この構造はホウ素の利用できる価電子の数が利用できる電子軌道の数より少ないために、その電子不足性を解消するための方法になっている。また電子計数法と呼ばれる、Wade 則により、構造と骨格電子数の関係が明らかにされている。ボランクラスターの骨格の一部が金属で置換されたメタラボランについても、その構造予測に Wade 則の適用が可能であることが多くの系で示されているが、反応性についてまで予測できるものではない。

メタラボランの反応性については散発的な研究がなされているだけで、系統的な研究はなされていない。特に論文提出者が行った二つの金属を含むジメタラボランの反応性についてはほとんど研究がなされておらず、ホスフィンの種類を変えた系統的な研究であることは注目される。

論文提出者が出発物質として研究に用いたジルテナペンタボランは最近合成されたものであり、*nido* クラスのペンタボラン(9) と同一のピラミッド構造をしている。

ペンタボラン(9) はトリメチルホスフィンとの反応でホスフィン付加物を經由してジボラン誘導体とトリボラン誘導体に解裂する。それに対してジルテナペンタボランと過剰量のトリメチルホスフィンとの反応では金属とホウ素がバラバラになり、それぞれのホスフィン付加物を生成することが分かっている。論文提出者はこのホスフィンの量を制限することにより、部分的に解裂したジメタラテトラボランを生成すること、またホスフィンの種類を変えることにより、付加物の生成が見られたり、解裂の仕方が異なることを明らかにした。

まず、ジルテナペンタボランと 2 当量のトリメチルホスフィンとの反応ではホウ素一つがトリメチルホスフィンボランとしてはずれ、もう一つのホスフィンがクラスターに付加した化合物(3)が生成した。この反応形式は *nido* クラスのボランでは観測されておらず、むしろ *nido* より電子の多い *arachno* クラス特有の反応であり、ボラン骨格に金属部位が入ることにより、ボランの反応性が以下に変化するかを明確に示した結果である。またここで生成したジメタラテトラボランは Ru-Ru と B-B に平行になった構造をしており、これまでに報告例がなく、 B_2H_5 部位の配位形式としては新しい、ユニークなものである。

さらにホスフィンにフェニル基が含まれる場合には加熱によりベンゼンが遊離してホスフィンが架橋ホスフィドとなったジルテナテトラボラン誘導体(4)が生成することを見出した。このボランクラスターは骨格が正四面体でルテニウムルテニウムとホウ素ホウ素が直角になっており、3 とは大きく構造が異なる。骨格電子数は *nido* クラスであることを示すが、正四面体骨格はそれにかなうものである。この化合物は室温以上でホスフィド部分と B_2H_5 部位が同一のプロセスで動的な挙動を示すことが温度可変NMRで示された。

塩基性の弱いホスフィンであるジフェニルホスフィンや亜リン酸トリフェニルとジルテナペンタボランとの反応ではトリメチルホスフィンなどとは異なり、クラスターの解裂は起こらず、ホスフィン付加物(2)が生成し、特に $P(OR)_3$ の場合は OR 基がリンからホウ素上に転位し、ホスフィド架橋した *nido* クラスのジルテナペンタボラン誘導体(6)が生成した。ボランのホウ素が酸素原子と直接結合することはほとんど知られておらず、極めて珍しい結合様式をもった化合物であり、これも

金属がボランに含まれた結果といえるものであろう。

このように本論文はメタラボランの反応性、特にホスフィンに対する反応性を研究して、多くの新規化合物を合成すると同時に、NMR や結晶解析によりその構造、動的挙動を明らかにしたもので、その知見はこれまでにない貴重なものである。

特に、ジメタラボランの金属部位の存在により、親ボランとは異なる反応様式が示すことが明らかにされ、さらにホスフィンの塩基性、置換基の種類により、異なる反応様式を示すことを明らかにするなどの新しい知見を得た本研究は、メタラボランに限らず、ボラン化学の発展に大きく寄与する研究であると評価される。

なお、本論文中の第 2 章の一部、第 3 章の一部および第 4 章は河野泰朗氏、下井守氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本審査委員会は博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。