

# 論文審査の結果の要旨

氏名 柿澤 多恵子

本論文は7章からなる。第1章は緒言であり、ボラン化学における本論文の位置づけが示されている。第2章はボランールイス塩基付加物と  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  との光反応による新規  $\sigma$  錯体の合成と、その構造、さらに金属-ボランの結合について考察がなされている。第3章はシクロペンタジエニル基に種々の置換基を導入した  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  誘導体を用いてボラン錯体の合成について議論している。第4章では  $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$  とボランールイス塩基付加物との光反応による新規  $\sigma$  錯体の合成を示し、その際に起こるボランの H-D 交換反応を示した。第5章、および第6章では  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  または  $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$  を用いて第二級および第一級アミンボランの脱水素カップリング反応について述べられており、第7章で本論文の成果をまとめている。

ボランールイス塩基付加物はアルカンと等電子・等構造であり、その配位、および活性化はアルカンの活性化のモデルと見なすことができる。特にアルカン錯体は不安定であり、一般に低温でのみ存在するため、その構造、結合性などの解明は困難であるのに対して、最近の研究により、単離可能なボラン錯体とそのよいモデル化合物となりうることが示されている。これまで単離された化合物は6族金属カルボニル誘導体に限られており、その結合性の解明には異なるタイプの錯体の合成が必須の条件である。

柿澤氏はシクロペンタジエニル基を含む、マンガンカルボニル錯体を用いて初めて7族金属錯体のボランールイス塩基付加物を合成、単離に成功した。その構造を解明して、金属部位とボランの結合の立体配座を明らかにすることにより、金属の  $\pi$  性 HOMO 軌道とボランとの重なりが不可能であり、ボランの配位結合に  $\pi$  逆供与の寄与がほとんどないことを明確に示した。また、その理由がボランの  $\sigma^*$  結合が非常にエネルギー的に高いためであることを分子軌道計算によって明らかにした(第2章)。

さらにそのことを検証するため、シクロペンタジエニル基に置換基を導入し、金属中心の電子密度を変化させて、生成するボラン錯体の安定性をNMRを用いて検討し、第2章での考察を裏付ける結果を得た(第3章)。

さらに Mn と同族の Re にも範囲を広げ、Mn 錯体と類似の錯体の生成を NMR により確認した。同時に Re 錯体の場合には溶媒として用いベンゼン- $d_6$  の重水素がボランの BH

と交換することを見出した。このことは  $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$  の光反応生成物がベンゼンを活性化していることを示している。したがって、この反応は単にボラン錯体の合成という意味だけでなく、通常の条件では確認できない炭化水素の活性化を、ボランをプローブとして調べることができることを示したものであり、有機金属化合物の反応性に対して新しい手法を提案するものとなっている（第4章）。

$[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  の光反応生成物が第二級および第一級アミノボランの脱水素カップリング反応により、アミノボラン二量体および三量体を生成することが示された。この反応は光生成物が触媒として働き、低温でも進行するため、有利な反応である。同様の反応は6族金属カルボニルの光反応生成物で既に示されていたが、第一級アミノボランの場合にはイミノボラン三量体すなわちボラジン誘導体になってしまうのが、Mn 錯体では脱水素がアミノボランの段階で止まっており、用いる金属錯体によって反応を制御することが示されたという点で重要である。またジシクロヘキシルアミノボランでは脱水素反応が起こらず、ボラン  $\sigma$  錯体を単離することができた。これは、第二級アミノボランを配位子として持つ初めての例であり、かつシクロペンタジエニル基の導入により、嵩高い置換基をもつアミノボランの脱水素が妨げられることを示したものと注目される（第5章）。

$[\text{CpV}(\text{CO})_4]$  による第二級および第一級アミノボランの脱水素カップリング反応は Mn 錯体のように水銀灯による光照射を必要とせず、蛍光灯の光で十分に進行する程、錯体の活性化が容易であることが示された（第6章）。

以上、柿澤多恵子氏の論文は6族金属のボラン錯体の範囲を単に5族、7族に広げただけでなく、ボラン配位結合性の解明を大きく進め、ボラン化学に新しい知見をもたらし、その発展に大きな寄与をもたらすものと評価された。

なお、本論文第2章は、下井 守・河野 泰朗との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成および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。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。