

本論文は6章からなる。第1章は緒言であり、N-ヘテロ環状カルベン、ボラン-ルイス塩基付加物についてこれまでの研究をまとめ、本研究の位置づけを示している。第2章では1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリリデンボラン(**1**)と6,7族遷移金属錯体との反応を報告し、分光学的性質からその構造を推定した。またDFT計算による最適化構造を明らかにした。第3章はNMRを用いてこれまでに合成されているボラン-ルイス塩基付加物錯体と配位結合の強さの比較を行った。第4章では1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリン-2-チオン(**2**)と6族金属カルボニル錯体との光反応によりチオン錯体の合成を行い、構造の解明を行った。第5章ではシクロペンタジエニルトリカルボニルマンガンと**2**の光反応により、**2**のマンガン錯体を合成し、その構造をX線解析により明らかにした。第6章で本論文の成果をまとめ、研究成果の錯体化学における位置づけを示した。

ビラジカルであるカルベンは一般に極めて不安定で、反応中間体としてのみ存在する。近年N-ヘテロ環状カルベンが安定なカルベンとして単離され、その電子供与性から、ホスフィンなどに変わる配位子として注目されるようになってきた。その特徴は強い電子供与性と五員環の平面構造、および環状の置換基の多様性にある。

齊藤氏はN-ヘテロ環状カルベンのボラン付加物**1**を合成し、このボラン付加物の配位子としての可能性を調べた。クロム、タングステン、マンガン、レニウムのカルボニル錯体の照射により、**1**がM-H-B結合を通して金属に単座配位することをNMRによりしめした。また、これらの錯体はNMRのタイムスケールで末端水素と配位水素との間で配位サイトを交換していることを示し、他のボラン-ルイス塩基錯体との類似性を明らかにした。さらにDFT計算により、Mn錯体の最適化構造を明らかにし、その配位様式がこれまで知られているボラン錯体と似ていることを示した(第2章)。

続いて、トリメチルアミンボラン錯体と**1**のクロムカルボニル錯体との間での配位子交換の平衡定数を求めることにより、配位結合の安定性の比較を行った。その結果、**1**の錯体がこれまで知られているボラン錯体のなかで最も安定なものであることが示され、ボラン付加物のなかでは**1**が最も電子供与性が高いことが示唆された。このことは、カルベンボランのボラン部位の電子密度をGaussian98による理論計算によっても裏付けられた。この結果はN-ヘテロ環状カルベンの電子供与性の強さを反映している(第3章)。

齊藤氏は O や S が  $\text{BH}_3$  と等電子フラグメントであることに着目し、化合物 **2** がボラン錯体と類似の挙動をするという予想をたて、**2** の金属錯体の合成を行った。その結果、モリブデン、タングステンの金属カルボニルとの紫外光化学反応により、ボラン錯体に対応する金属錯体を得、その構造を X 線結晶構造により明らかにした。その結果はヘテロ環上に正電荷が非局在化した共鳴構造の寄与が大きいことを示唆するものであった。また、他のチオケトン錯体と配位の配向が異なり、カルベンチオンの硫黄が  $\text{sp}^3$  混成で記述でき、ボランカルベン付加物中のボラン部位とカルベンチオンの硫黄との間でアイソローバルな対応が良くつくことが示された。これは齊藤氏の着眼点が正しいものであったことを示している。一般にモリブデンとタングステンの同族化合物では同型になるものが多いが、この錯体では異なる結晶系で結晶が成長していることも着目に値する（第4章）。

マンガンのシクロペンタジエニルカルボニル錯体と **2** との反応では二つのマンガン核をチオンが架橋配位した錯体を得られ、その構造が結晶解析により明らかにされた。その配位様式もこれまでのマンガン硫黄錯体のものとは異なる新しいものであり、硫黄上に孤立電子対を一つもつピラミッド型の構造として記述できるものであった。この結果もチオンの硫黄が  $\text{sp}^3$  混成で記述できるものであることを示している（第5章）。

第4章、第5章の結果は第2章、第3章の結果と合わせて、化合物 **2** が  $\text{C}=\text{S}$  二重結合をもつチオケトンとして記述するより、 $\text{C}-\text{S}$  単結合をもつ化合物として記述できるものであり、ボランカルベン付加物と等電子化合物として記述できることを示している。

これらの結果は、N-ヘテロ環状カルベン配位子の新しい可能性を明確に示している。齊藤氏の研究結果は単に金属錯体化学への寄与に留まらず、カルベンの化学、ボラン配位化学への大きな寄与をもたらすものと認められる。

したがって、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。