

審査の結果の要旨

氏名 瀬川 泰知

学位論文研究において、「新しいボリル金属種の合成と性質」を題材として研究を行った。

第1章では、当該分野を概観し論文の総括を述べた。ボリル金属種とは、 sp^2 ホウ素の置換基であるボリル基と金属との間に単結合を有する化学種の総称である。これまでに報告されているボリル金属種の化学には大きく2つの解決すべき課題があった。ひとつは、アルカリ金属はアルカリ土類金属といった電気陰性度のとても低い金属についての合成例がないこと、もうひとつは、ボリル遷移金属種の触媒反応への応用がボリル化反応に限られていたことである。アルカリ金属とホウ素との結合はホウ素を負に分極させ、ホウ素が求核剤として振る舞うことが期待される。ホウ素反応剤は合成化学においてつねに求電子剤であったため、合成できる含ホウ素化合物に大きな制限があった。ホウ素求核種はそのような含ホウ素化合物合成における革新的な手法となるであろう。ボリル遷移金属種は、そのボリル基の高い電子供与性のために通常不活性な炭素水素結合の活性化に有利である。しかしボリル配位子は同時に反応性が高いために金属から容易に脱離してしまい、そのためボリル基を生成物に導入する反応においてしか応用されていない。この問題を解消し様々な官能基化反応へ応用するためには、ボリル配位子の安定化が必須となる。

第2章では、ボリルリチウムの合成・構造・性質と反応性を詳細に検討した。ボリルリチウムを世界に先駆けて合成し、構造解析に成功した。またX線結晶構造解析、NMR等による測定と、計算化学によるサポートによって、ボリルリチウムがボリルアニオンとしての性質を強くもつことを明らかにした。次に置換基や構造を変更した前駆体を合成しボリルリチウムの発生の有無を調査することで、ボリルリチウム発生に必要な構造的要素を明らかにした。また、ボリルリチウムと求電子剤との反応を行うことで、アルキルハライド・カルボニル化合物・フルオロベンゼン類といった広範囲にわたる求電子剤に対しボリルリチウムがホウ素求核種として振る舞うことを見いだした。

第3章では、ボリルリチウムを用いた11族遷移金属ボリル錯体の合成を行った。ボリル錯体の合成法にはこれまで大きな制限があったため、合成できるボリル錯体が限られていた。ボリルリチウムは前章で明らかになったように有機求電子剤に対し求核剤として振る舞うが、11族金属塩化物に対しても同様に求核剤として反応し、それらのボリル錯体を得た。ボリル金錯体、ボリル銀錯体としての初の合成・構造解析例であり、ボリルリチウムが金属へのボリル配位子源として活用できることを明らかにした。また構造やNMRによる議論を詳細に行い、ボリル配位子の電子供与性を他の様々なアニオン性配位子と比較した。

第4章では、ボリル配位子の両側にホスフィンを導入したPBPピンサー型の配位子前駆体を合成し、それらとイリジウム錯体との反応によってPBPイリジウム錯体の合成を行った。得られたPBPイリジウム錯体は、その後の配位子変換反応を検討することで、これまでのボリル錯体とは違い高い安定性をもつことが明らかになった。またX線結晶構造解析やIR測定を用いて、合成したPBP配位子が既報のPCP配位子よりも高い電子供与性を持つことが示された。

第5章ではこれらの総括およびこれらを踏まえこの研究におけるさらなる発展の可能性を提唱した。

以上の成果は、新しいボリル金属種を合成し、それが合成化学において有用であることを示した点において学術的に重要な知見である。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。