

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |               |
|------|---------------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 13246 号 |
|------|---------------|

氏 名 秋山 世治

### 論 文 題 目

Synthesis and Property of Diborane(4) Dianion and Its Transition  
Metal Complexes  
(ジボラン(4)ジアニオンとその遷移金属錯体の合成と性質)

### 論文審査担当者

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| 主査 | 名古屋大学 | 教授 | 山下 誠  |
| 委員 | 名古屋大学 | 教授 | 忍久保 洋 |
| 委員 | 名古屋大学 | 教授 | 山口 茂弘 |
| 委員 | 名古屋大学 | 講師 | 伊藤 淳一 |

## 論文審査の結果の要旨

秋山世治君が提出した論文「Synthesis and Property of Diborane(4) Dianion and Its Transition Metal Complexes (ジボラン(4)ジアニオンとその遷移金属錯体の合成と性質)」は、B-B結合を有するテトラアリアルジボラン(4)を2電子還元して得られるジアニオン化学種の合成と反応、これと遷移金属錯体との反応による錯形成を通じた配位子としての性質の解明、ジボリルメタンの反応性の解明を行い、その結果を系統的にまとめたものであり、以下の5章から構成されている。

第1章では、二つのホウ素原子間に多重結合を有する化合物の合成の歴史とこれらの性質に関して行われた研究を俯瞰している。これらをホウ素間三重結合ジボリンおよび二重結合化合物ジボレンに分類、後者についてはさらに中性のルイス塩基配位ジボレン、ジアニオン性のジボレンに分類できることを整理している。ここでジアニオン性のジボレンは、ジアニオン性ジボラン(4)に相当することを示し、関連研究を全て網羅した序論として本章を構成しており、本博士論文研究の目的と意義について述べている。

第2章では、ジアニオン性テトラアリアルジボラン(4)の合成と性質について述べている。テトラアリアルジボラン(4)を金属リチウムまたは金属マグネシウムにより処理して2電子還元を行い、ジアニオン性テトラアリアルジボラン(4)をリチウム塩およびマグネシウム塩として単離した。これらの化合物はNMR分光法および単結晶X線構造解析によりその構造を決定している。また、リチウム塩のトルエン溶液とした場合の吸収スペクトルは $-30^{\circ}\text{C}$ で439 nmに吸収を示し、これがB=B結合の $\pi$ 軌道からアリアル基の $\pi^*$ 軌道への分子内電荷移動遷移であることをTD-DFT計算により明らかとした。一方で溶媒をTHFに変えて吸収スペクトルを測定すると吸収極大は570 nmへと長波長シフトした。これはTHFの配位によりLiカチオンが解離することによるものであることを別途TD-DFT計算により明らかとしている。一方、リチウム塩は塩化メチレンおよび単体硫黄と反応して、ジアリアルボリル基が置換した生成物を与えることをNMR分光法および単結晶X線構造解析により明らかとした。この反応はジアニオン性ジボラン(4)が2当量のホウ素求核種として作用することを示しており、合成化学的に意義深い研究成果である。

第3章では、ジアニオン性ジボラン(4)のリチウム塩と銅塩の反応により、3種のジアニオン性ジボラン(4)銅錯体を合成し、その性質を解明している。得られた銅錯体は全て単結晶X線構造解析により構造を明らかとしており、いずれの錯体においてもB-B結合の上下に金属が位置した構造となっていた。DFT計算を用いて得られた錯体の電子状態を解析したところ、B-Bユニットは主にその $\pi$ 軌道で金属に配位しており、B-B結合電子が金属への配位に対して補助的な役割も担っていることを明らかとした。また、NBO解析により、金属からB-Bユニット部の $\pi^*$ 軌道への逆電子供与はかなり小さく、銅アルケン錯体における逆電子供与と比べても明確に小さいことがわかった。3種の錯体の吸収スペクトルはいずれも2つの吸収極大を示し、いずれもB-Bユニット部の $\pi^*$ 軌道と銅原子上のカルベンまたはシアノ配位子の $\pi^*$ 軌道から構成されるLUMOへの遷移であることを帰属した。また、XANESスペクトル測定を用いてジアニオン性ジボラン(4)配位子から銅原子への電子供与能を見積もったところ、ClやCN配位子よりも強いことを明らかとした。この研究はジアニオン性ジボラン配位子が強い電子供与性を持ちながら高い $\pi^*$ 軌道を持つことで逆供与が弱くなるという特徴を明らかにした点で基礎化学的に重要な知見である。

第4章ではジアニオン性ジボラン(4)のリチウム塩と[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>錯体の反応により、アリアル基のC-H結合の開裂を経てジボラン(5)が金属に配位することで、電子的環境の異なるRh原子を2つ有する2核Rh-/Rh+錯体が得られることを明らかとしている。この2核錯体のトルエン溶液は520 nmに特徴的な吸収を示し、TD-DFT計算によりこの吸収が負に帯電したRh-部から正に帯電したRh+部への分子内MMCT (metal-to-metal charge transfer)であることを明らかとした。また、B-B結合部位はRhに対して2電子供与配位子として作用していること、BHB部位が3中心2電子結合を有すること、をNBO解析から解明している。この研究はジアニオン性ジボラン(4)配位子がC-H結合を切断しながら特異な配位様式を与えることを明らかにしたという点で、基礎有機金属化学に対して新たな知見を与えるものである。

第5章では本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、ジアニオン性ジボラン(4)の性質解明という一貫した研究の中で様々なことを明らかとした。これらの結果は有機ホウ素化学に関して基礎的な理解を深めるのみならず、ジアニオン性ジボラン(4)の配位子特性や、ジアリアルボリル基の置換基効果を明確にしたことで合成化学全般に広く寄与すると考えられるため、工学の発展に寄与することが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である秋山世治君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。