



# 論文内容要旨

## 第1章 緒言

遷移金属ボラン錯体には、ボランを配位子とみなすボランの金属錯体という考え方と、金属部位をボランクラスターの一部とみなすメトラボランという考え方があり、両方の考え方は同時に成り立つものである。それゆえ遷移金属ボラン錯体は錯体とクラスターの接点にある化合物であり、この2つを結び付ける興味深い化合物である。

ボランは一般的に電子不足化合物であるが、シボラン ( $B_2H_6$ ) の2つの水素原子を2電子供与体である  $PMe_3$  に置換したビス(トリメチルホスフィン)ジボラン(4) ( $B_2H_4 \cdot 2PMe_3$ , 1) は、電子不足ではなく、エタンと等電子・等構造の図1に示すようなB-B単結合を持つボランである。1は陽イオン性ボランの生成反応やボランの員数拡大反応を起こすほか、ビシナルな2つの水素原子を通して金属にキレート配位するなど興味深い反応性を示すことが知られている。しかし、これまでに知られている1の錯体の中心金属はすべて  $d^{10}$  金属イオンのみであった。本研究では  $d^{10}$  以外の金属を含む1の錯体の合成、および1がこれまでに知られていない配位様式で金属に配位した錯体、あるいは形を変えて金属と結合した錯体の合成を目的とした。また、これまで金属への配位例が知られていないモノボラン・ホスフィン付加物の金属錯体の合成もめざした。

## 第2章 光反応による $[M(CO)_n(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$ ( $M=Cr, Mo, W$ ; $n=4, 5$ ) の合成とその構造

$B_2H_4 \cdot 2PMe_3$  (1) 存在下における  $[M(CO)_6]$  ( $M=Cr, Mo, W$ ) の光反応を行うことにより、 $[M(CO)_5(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  ( $M=Cr$  (2a),  $W$  (2c)) および  $[M(CO)_4(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  ( $M=Cr$  (3a),  $Mo$  (3b),  $W$  (3c)) を合成・単離することができた。これらの錯体2, 3における中心金属の電子配置は  $d^6$  である。これまで1の金属錯体としては  $d^{10}$  金属の錯体しか知られておらず、2および3は1が  $d^{10}$  以外の金属に配位した最初の例である。

また、 $[M(CO)_n(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  ( $M=Cr, W$ ;  $n=4, 5$ ) のX線結晶構造解析により、これら2つのタイプの錯体の構造を決定することができた。錯体3中の1は、これまでに知られている1の金属錯体と同様に、ビシナルな2つの水素原子を通して金属にキレート配位していた(図2)。それに対し、錯体2中の1はたった1つの水素原子を通して金属に単座配位していた(図3)。ボランの金属への単座配位は、1で初めての配位様式であるだけでなく、二核以上のボランの配位様式としても初めての例であり、非常に興味深い結果である。錯体3は、二座キレート配位した1を含む最初の6配位正八面体型錯体の例でもある。錯体3中の1のB-B結合距離は、これまで知られていた1の4配位正四面体型錯体のB-B結合距離に比べて短く、金属まわりの配位様式の違いが1のB-B結合距離にも影響を及ぼすことが明らかになった。

これらの錯体の合成の際、錯体2と3の単離収率の相対比は金属の違いによって大きく違っ

ていた。その理由を明らかにするために2から3への熱的変換について速度論的な考察を行い、変換の速度が  $Mo \gg Cr > W$  の順になっているために2と3の単離収率が金属によって大きく異なってしまうということを明らかにした。また2から3への変換には熱反応だけでなく、光反応も関与していることを明らかにした。

### 第3章 $[M(CO)_5(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$ ( $M=Cr, W$ ) の溶液内における動的挙動

室温での $^1H$ -NMRの結果から、 $[M(CO)_5(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  ( $M=Cr$  (2a),  $W$  (2c)) は溶液中で動的な挙動をすることが示唆された。そこで、2の温度可変 $^1H$ -NMRスペクトルにより、溶液中における錯体2の動的挙動の研究を行った。その結果、錯体2のフラクショナルな挙動が、比較的遅いビシナルな水素原子間の交換と、非常に速いジェミナルな水素原子間の交換の両方から成り立っていることを明らかにした(図4)。また、融合温度法により2aおよび2cの各交換過程における活性化自由エネルギー $\Delta G^\ddagger$ の値を求めた。また錯体2cのビシナルな水素原子間の交換に関しては、温度可変 $^1H\{^3P\}$ -NMRスペクトルの全線形解析を行うことにより $\Delta H^\ddagger$ および $\Delta S^\ddagger$ を決定し、この交換が協奏的機構で進行していることを明らかにした。さらに、金属の違いによって交換の活性化エネルギーに違いが現れる理由を中心金属の結合半径の違いによるものと結論した。

$[M(CO)_4(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  ( $M=Cr$  (3a),  $Mo$  (3b),  $W$  (3c)) についても、3cの高温での $^1H$ -NMRスペクトルを測定することにより、錯体3は溶液中で高温でも固体中の構造を保ち、動的挙動を示さないことを明らかにした。

### 第4章 $[M(CO)_5(BH_3 \cdot PR_3)]$ ( $M=Cr, Mo, W$ ; $R=Me, Ph$ ) の合成、性質および構造

第2章でボラン錯体の合成に光反応が有用であることが示された。そこで、この反応をモノボラン・ホスフィン付加物 ( $BH_3 \cdot PR_3$ ;  $R=Me, Ph$ ) 錯体の合成に応用し、 $[M(CO)_5(BH_3 \cdot PMe_3)]$  ( $M=Cr$  (4a),  $W$  (4c)) および  $[M(CO)_5(BH_3 \cdot PPh_3)]$  ( $M=Cr$  (5a),  $W$  (5c)) を合成・単離することに成功した。これまで中性のモノボラン・ルイス塩基付加物が金属に配位した例はなく、これらの錯体が初めての例である。このことから、配位力の弱いボランの金属錯体の合成に光反応が有用であることを一層明らかにすることができた。

また  $[W(CO)_5(BH_3 \cdot PMe_3)]$  (4c) および  $[W(CO)_5(BH_3 \cdot PPh_3)]$  (5c) のX線構造解析を行うことにより、これらの錯体中の  $BH_3 \cdot PR_3$  が1つの水素原子を通して金属に単座配位していることを明らかにした(図5)。

これらの錯体は溶液中で動的挙動を示し、架橋水素と末端水素はその位置を交換する。この交換は400 MHzのNMR装置で $-80^\circ C$ で測定しても止らないほど極めて速いことが明らかになった。

## 第5章 $[\text{MnX}(\text{CO})_3(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3)]$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) の合成と構造

$[\text{MnX}(\text{CO})_5]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) と  $\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3$  (1) の反応により、初めて 1 が  $\text{Mn}(\text{I})$  に配位した錯体  $[\text{MnX}(\text{CO})_3(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3)]$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  (6a),  $\text{Br}$  (6b)) を合成・単離することに成功した (式 1)。この結果、これまで  $d^{10}$  の金属でしか知られていなかった 1 の金属錯体を、第 2 章の結果と共に  $d^0$  の金属イオンにまで拡張することができた。

また  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3)]$  (6b) の X 線構造解析の結果から、この錯体中の  $\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3$  (1) はピシナルな 2 つの水素原子を通してマンガンにキレート配位しており、また fac-異性体になっていることが明らかになった。この錯体の中心金属は、第 2 章で述べた  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3)]$  (3) と同じ  $d^6$  であり、金属まわりの配位様式、B-B 結合距離および架橋水素原子の位置など錯体 3 の特徴とほぼ等しい傾向を示している。

## 第6章 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と $\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3$ との反応によるホウ素架橋二核錯体

### $[\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{BH} \cdot \text{PMe}_3)]$ の合成と構造

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  と  $\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3$  (1) を  $-15^\circ\text{C}$  で反応させることにより、 $\text{BH} \cdot \text{PMe}_3$  フラグメントが 2 つのコバルトを架橋した錯体  $[\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{BH} \cdot \text{PMe}_3)]$  (7) を合成・単離することに成功した (式 2)。この反応は 1 が  $\text{BH} \cdot \text{PMe}_3$  と  $\text{BH}_3 \cdot \text{PMe}_3$  に分け、 $\text{BH}_3 \cdot \text{PMe}_3$  フラグメントがコバルト二核に結合したとみなすことができる。1 のこのような性質は、1 とボランとの反応で数例知られていたが、金属錯体と 1 との反応では例がなく、これが初めての例である。

また  $[\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{BH} \cdot \text{PMe}_3)]$  (7) の X 線構造解析を行った (図 6)。この錯体中の  $\text{BH} \cdot \text{PMe}_3$  フラグメントはカルベンと等電子である。X 線構造解析の結果と、7 の  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR スペクトルのシグナルがかなり低磁場シフトしていることから架橋ホウ素原子に幾分かの  $sp^2$  性があることが示され、その結合性がカルベン架橋二核錯体と類似であることが明らかになった。なお、ホウ素のカルベン類似体の錯体の例は知られておらず、この錯体が初めての例である。

## 第7章 メタラボランとしての低級ボラン錯体

本研究で得られた低級ボラン・ホスフィン付加物の金属錯体にメタラボランの考えが適用できることを示した。対応する等電子のボランが存在する錯体では等構造であることが示され、対応する等電子のボランが未知の場合にも Lipscomb の styx 指数から予想される構造のどれかと一致することが示された。

また、 $\text{BH} \cdot \text{PMe}_3$  がコバルト二核を架橋した錯体、 $[\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{BH} \cdot \text{PMe}_3)]$  (7) に対してもメタラボランとしての考え方を適用した。この場合にも、この錯体と等電子である未知のボラン  $\text{B}_3\text{H}_7^{2-}$  の可能な構造との対応が確認され、メタラボランの考え方が適用できることが明らかになった。錯体 7 に対してもメタラボランの考え方が適用できたということは、金属クラスターにボラン部位が含まれているようなクラスターにもメタラボランの考え方が適用できることを示していると考えられる。

## 第8章 結語

本研究の結果をまとめ、その成果について述べた。

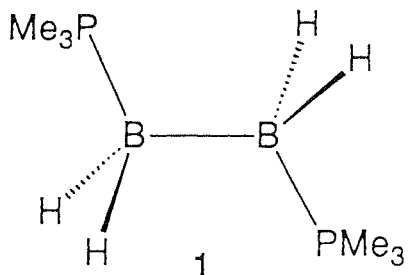
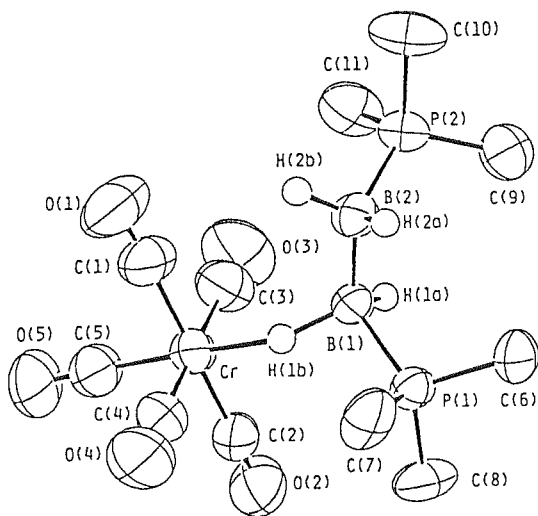
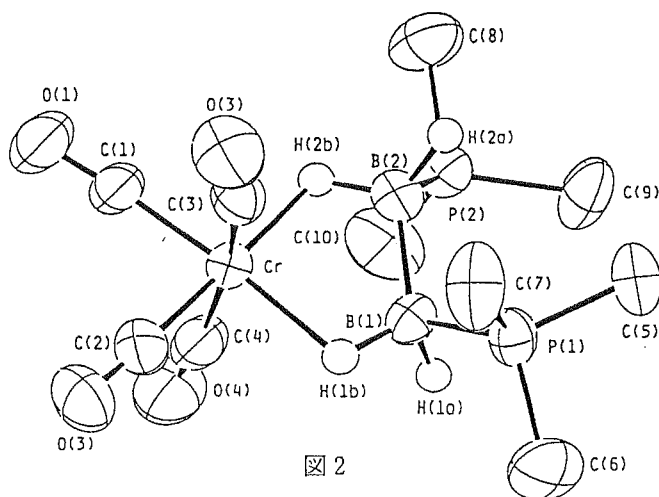


図 1



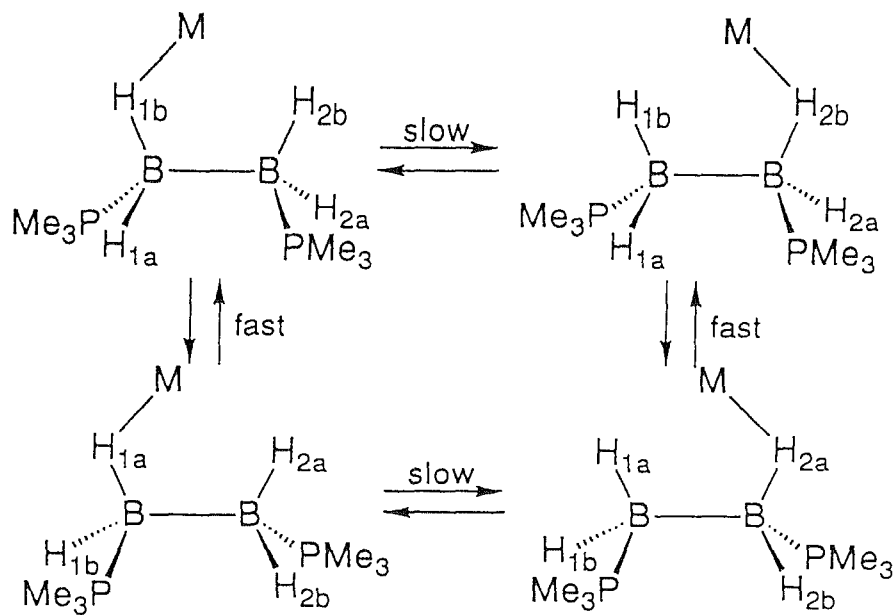


图 4

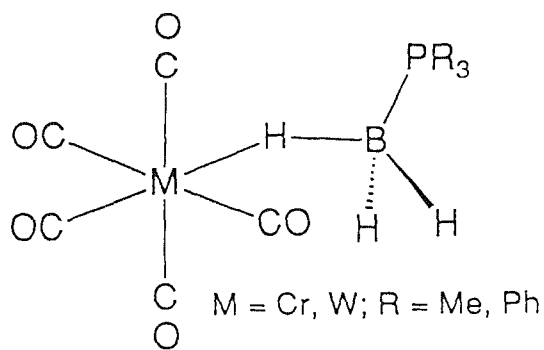
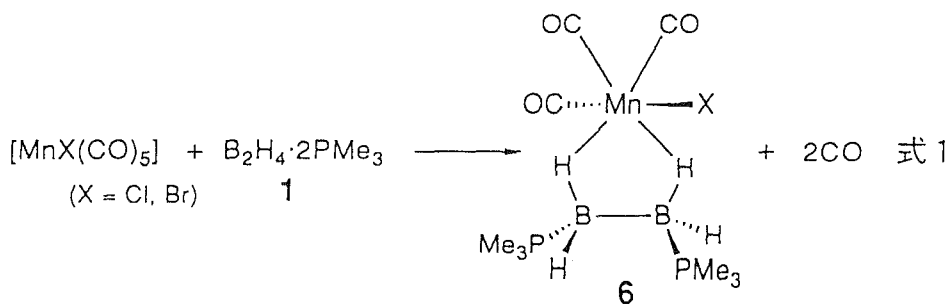


图 5



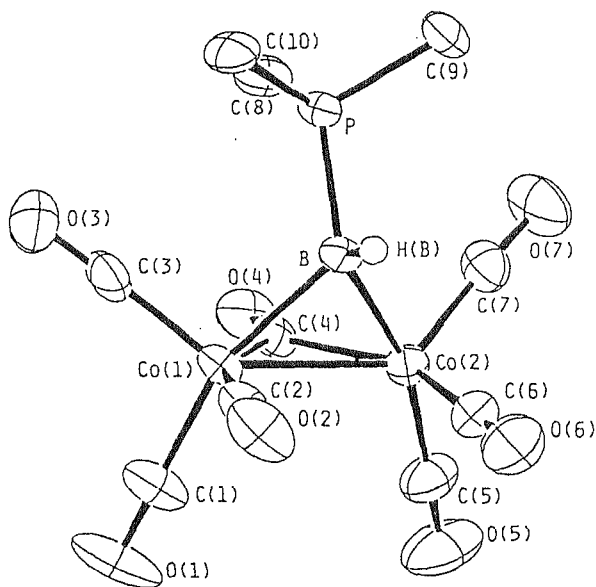
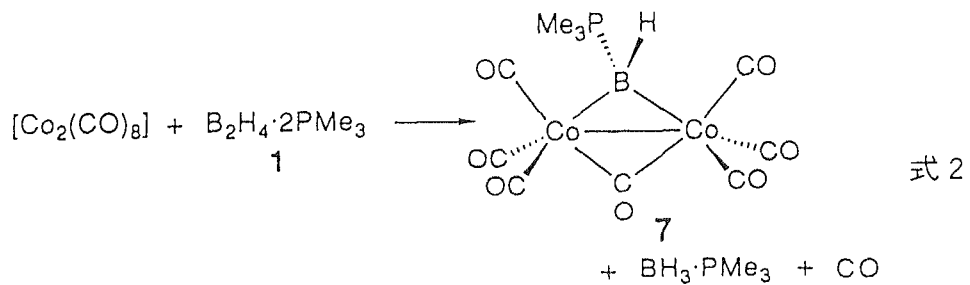


图 6

## 論文審査の結果の要旨

この論文は  $B_2H_4 \cdot 2PMe_3$  (1) や  $BH_3 \cdot PR_3$  などの低級ボラン・ホスフィン付加物が配位した錯体を合成しその構造、性質等を検討したものである。本論文の主な成果を以下にあげる。

1) 1 の存在下、6 族金属カルボニルの光反応により  $[M(CO)_5(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  (2) ならびに  $[M(CO)_4(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  (3) ( $M=Cr, Mo, W$ ) を合成・単離し、その構造を X 線結晶解析により決定した。2 は 1 が一つの水素を通して単座配位した初めての錯体であるのみならず、 $B_2$  以上のボランとしても単座配位した最初の例である。3 中では 1 がビシナルな二つの水素を通してキレート配位しており、配位様式は既知であるが、正八面体錯体として得られた最初の例である。

2) 2 は溶液内で動的挙動を示し、NMR のタイムスケールで配位水素原子と配位していない水素原子の間で結合サイトを交換していることを明らかにし、その機構を提案した。

3) 金属カルボニルの光反応をモノボラン・ホスフィン付加物錯体の合成に応用し、 $[M(CO)_5(BH_3 \cdot PR_3)]$  ( $M=Cr, W$ ;  $R=Me$  (4),  $Ph$  (5)) の合成・単離に成功した。X 線構造解析によりボランが一つの水素原子を通して配位している構造を明らかにした。これらの化合物は中性のモノボランが配位した最初の例である。また、溶液中では動的挙動を示し、NMR のタイムスケールで配位水素原子と末端水素原子との間で交換していることを明らかにした。

4)  $[MnX(CO)_5]$  ( $X=Cl, Br$ ) と 1 との反応により 1 が  $Mn(I)$  に配位した初めての錯体  $[MnX(CO)_3(B_2H_4 \cdot 2PMe_3)]$  (6) を合成し、1 がビシナルな二つの水素原子を通してキレート配位していることを X 線構造解析により明らかにした。

5)  $[Co_2(CO)_8]$  と 1 との反応により  $[Co_2(CO)_7(BH \cdot PMe_3)]$  (7) を合成・単離し、 $BH \cdot PMe_3$  がコバルト二核を架橋している構造を X 線構造解析により明らかにした。この反応は 1 がカルベンと等電子・等構造の不安定な  $BH \cdot PMe_3$  フラグメントと安定な  $BH_3 \cdot PMe_3$  とに解裂し、前者がコバルト二核に結合したと見なすことができる。この形式の反応は金属錯体と 1 との反応では初めてであるが、1 によるボランの員数拡大反応とのよい対応が目される。

6) 最後に本研究で得られた低級ボラン・ホスフィン付加物の配位した錯体がメタラボランと見なすことが出来ることの検証を行い、場合によってはボラン錯体が未知のボランのモデル化合物になりうることをも示した。

本論文は著者が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、加藤金司提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。