

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 荒 卷 吉 孝

学位論文研究である「Synthesis and Property of Low-Oxidation State Boron Compounds」を題材として学位の審査を行った。

第1章では現在の含ホウ素化合物の応用例とその一般的な合成法について総括している。現在のホウ素化合物合成法の制限について問題提起し、そのような合成法が制限されている理由のとして、ホウ素が中性状態で空の p 軌道をもつこと、および電気陰性度が小さいことによりホウ素は通常求電子剤として働くことが挙げられる。そこで求核的に作用するホウ素化合物の合成が望まれているがそのような単離例は少ない。低酸化数ホウ素化合物であるホウ素アニオン、ホウ素ラジカル、ポリレンはホウ素上に非結合電子を持っており、通常の3価のホウ素化合物と異なる反応性を示す、もしくは期待されている。また、これらの低酸化数ホウ素化学種を単離すること自体、非常に困難でありインパクトの高い研究である。このように低酸化数ホウ素化合物を合成し、反応性を探求することは基礎化学的観点と合成化学への応用という観点の両面からその重要性について論じてあった。

第2章では新規ヒドリド還元剤であるリチウムポリルトリハイドロボラートの合成と構造、および反応性について既知のホウ素ヒドリド還元剤と比較しながら議論してあった。ホウ素求核剤であるポリルリチウムを用いた合成法について述べた後、X線結晶構造解析、および ^1H , ^{11}B , ^7Li の各種 NMR 測定によりその固体状態と溶液状態でのこのリチウムポリルトリハイドロボラートに特徴的な二量化構造について詳細に考察を行っている。またリチウムポリルトリハイドロボラートがラジカル水素源、ヒドリド還元剤の両方として高い活性をしめし、合成化学の観点からも有用であることを述べられていた。

第3章ではポリルアニオン等価体であるポリルリチウム、ポリルマグネシウムブロミド、ポリルブロモクプラートと水素分子の反応についてそれぞれ議論してあった。低酸化数遷移金属においては水素-水素結合の開裂は酸化的付加として Vaska 錯体等古くから非常に良く研究されている。一方で典型元素中心

による活性化は近年まで報告例が少なく、その中でも多くは低酸化数高周期典型元素中心によるものである。これらの例は低酸化数元素が水素－水素結合を切断する可能性を持っているということであり、低酸化数ホウ素化学種であるボリルアニオンもその可能性が高いと言える。実際にボリルリチウムと水素分子の反応を行うと速やかに室温で反応が進行し、ジアミノヒドロボランと水素化リチウムを与えた。さらに DFT 計算、NBO 解析にその反応機構を詳細に明らかにしてあった。またボリルブロモクプラートも水素と反応し、ジアミノヒドロボランと Cu(0)を与えた。一方でボリルマグネシウムブロミドと水素は全く反応しなかった。ボリルリチウムとボリルマグネシウムブロミドとの反応性の違いはカウンターカチオンの違いによる求核力の差異によるものと考えられる。

第四章では新規含ホウ素複素環ラジカルの合成と性質、反応性について議論した。ラジカルの合成法とその ESR スペクトルと DFT 計算の結果からこのラジカルのスピン電子密度について議論をし、X 線結晶構造解析により固体状態での構造についても議論した。また UV/vis スペクトルと TD-DFT 計算の結果の一致により DFT 計算結果の妥当性について評価した。このラジカルはパラベンゾキノンや過酸化ベンゾイルといった酸素を含む化合物と反応し、ホウ素－酸素結合生成を伴った生成物を与えた。これは含ホウ素複素環ラジカルがホウ素ラジカルとして反応することを示した実験結果である。

第五章では塩基安定化ボリレンの合成研究について議論した。塩基安定化ボリレンの前駆体として分子内で嵩高いオキサゾリン、アミン、 β -ジイミナート配位子が配位したジフルオロボランを合成した。KC₈や LiDTBB といった一電子還元剤を用いて還元を行い塩基安定化ボリレンの合成を試みたところ、いずれも目的物を得るに至らなかったが、新規の転位反応を見出した。また β -ジイミナート配位子を持つ塩基安定化ボリレンを合成し、還元を行ったところ複雑な混合物が得られたが、目的とする塩基安定化ボリレンと帰属できるシグナルをホウ素 NMR により観測した。

第六章では今後の低酸化数ホウ素化合物の展望について述べ、新規低酸化数ホウ素化合物の合成について提案した。

以上の成果は低原子価ホウ素化合物の合成、性質を基礎化学的な面から体系的に研究し発展させたものであると言え、将来的な低原子価ホウ素化合物の合成化学への応用へ繋がる糸口となるものである。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。