

論文の内容の要旨

氏名：諸 崎 友 人

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：リン，硫黄およびセレン配位子上に安定化されたカルボンの合成，構造および4電子供与特性

本論文は，第1章の緒論，第2章の2つのカルコゲン配位子上に安定化されたカルボンの合成と4電子供与特性，第3章のリンおよび硫黄配位子上に安定化されたカルボンの合成と4電子供与特性，第4章の配位性置換基を有するカルボンを用いた多核金属クラスターの合成，第5章の総論によって構成される。

第1章 緒論

第1章では，我々の生活を支える有機物質を供給，創製するために必須な遷移金属触媒開発の鍵を握る配位子の重要性について述べ，さらにその中で新たな炭素配位子として注目されているカルボンの性質とその有用性について述べた。我々の生活は，医薬品，発光材料，高分子材料など，様々な機能性有機化合物によって成り立っている。これらの有機物質を支える先端的基盤科学技術の1つに有機合成化学がある。この分野が現代社会に対して貢献すべき役割は，機能を持った有用な物質の安定供給ならびに新たな機能を持った新規物質の創製である。しかし，現在の有機合成化学者には，資源の有効利用，廃棄物の低減，省エネルギー，新技術開発における対費用効果など次々に厳しい制約が課せられている。常に高まっていく社会的要請を満たすには，それに応える既知反応の効率化ならびに新しい合成反応の発見が必須である。そのためには，これまでに困難とされてきた不活性な C-H 結合の活性化や二酸化炭素などの小分子を活用した分子官能基化法につながる新規金属触媒の開発が必要不可欠である。

均一系触媒に代表される高機能性遷移金属触媒の反応性は，その支持配位子上に依存するといっても過言ではない。このため，新しい配位子の創製と電子供与能の調整は，従来の有機合成化学や高分子化学に大きなブレイクスルーをもたらす可能性がある。例えば安定な N-ヘテロ環カルベン (NHC) の登場以来，これまで不安定種と考えられてきたカルベンが新しい炭素配位子として注目され，その改良とともに新たな高機能・高活性触媒が数多く開発されている。

最近，NHC と異なる電子状態を有する新たな炭素配位子として，カルボンが注目されている。カルボンは，炭素錯体とも呼ばれ，4つの価電子を σ および π 性ローンペアとした 0 価炭素と，それに配位した配位子からなる。この電子特性からカルボンは，4電子供与性の配位子として利用可能である。触媒反応に応じて精密に設計された配位子が数多く存在することを考えると，新たなカルボンを合成し，電子供与特性ならびに配位形態のチューニングを可能にすることはカルボン分野のみならず，錯体化学，触媒化学の発展に大きく貢献するものと期待される。炭素錯体という観点から，カルボンを支える配位元素ならびに配位子上の置換基を変化させることで，安定性および電子特性をチューニングできると考えられた。そこで本研究では，リン，硫黄およびセレン配位子上に安定化された新規カルボン誘導体の合成，構造ならびに4電子供与特性を明らかとし，さらに配位性置換基を利用した多核金属クラスター合成への応用を行った。

第2章 2つのカルコゲン配位子上に安定化されたカルボンの合成と4電子供与特性

第2章では，2つのカルコゲン配位子上に安定化されたビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC)，イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレン)カーボン(0) (iSSeC) の合成と4電子供与特性の実証ならびに電子供与能の評価結果について述べた。2つの硫黄配位子上に安定化されたカルボンは，BiSC の1例のみであり，その反応性を向上させる方法論は報告されていなかった。そこで本章では，配位子の π 受容性がカルボン炭素の電子供与特性に大きく影響するという点に着目し， π 受容性を低下させたスルファン配位子およびセレン配位子を用いて，iSSC および iSSeC の合成を行った。また，得られたカルボンの4電子供与特性は，2核金(I)錯体およびプロトン金(I)錯体の合成ならびに，それらの分子構造を明らかにすることで実証した。さらに電子供与能を評価するために，分子軌道計算およびサ

イクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、BiSC < iSSC < iSSeC の順で電子供与能が向上することを明らかとした。これらの結果から、0 価炭素に配位した元素の低価数化ならびに高周期化によって、カルボン炭素の電子供与能が高くなることを実証した。

第3章 リンおよび硫黄配位子に安定化されたカルボンの合成と4電子供与特性

第3章では、目的とするカルボンの合成法の開発、配位子上の置換基の変化によるカルボン炭素の電子供与能のチューニングおよび4電子供与特性の実証について述べた。これまでに報告されたリンおよび硫黄配位子に安定化されたホスファン(スルファン)カーボン(0) (PSC) は2例のみであり、電子供与能のチューニングおよびカルボン特有の性質である4電子供与特性については報告されていなかった。そこで本研究では、リンおよび硫黄配位子に安定化されたイミノスルファン(ホスファン)カーボン(0) (iSPC) 誘導体の合成と、得られた化合物の4電子供与特性の実証ならびに電子供与能の評価を行った。イミノスルファン配位子の合成等価体として2種類のイミノスルホニウム塩を用いて iSPC 誘導体 ($RR'_2P \rightarrow C \leftarrow SPh_2(=NMe)$, R = Me, R' = Ph: iSPC_{Me}; R = R' = Ph: iSPC_{Ph}; R = R' = 4-MeOC₆H₄: iSPC_{C₆H₄OMe}; R = R' = 4-(Me₂N)C₆H₄: iSPC_{C₆H₄N(Me)₂}) を合成し、これらカルボンの4電子供与特性を2核金(I)錯体の合成ならびにそれらの分子構造から実証した。分子軌道計算およびサイクリックボルタンメトリー測定の結果から、iSPC_{Me} = iSPC_{Ph} < iSPC_{C₆H₄OMe} < iSPC_{C₆H₄N(Me)₂} の順で電子供与能が向上することが明らかになった。また、最も電子供与能の高いトリ(4-ジメチルアミノフェニル)ホスファンを配位子とした iSPC_{C₆H₄N(Me)₂} は、熱、空気および水に安定な初めてのリンおよび硫黄配位子に安定化されたカルボンであった。これらの結果よりカルボンの電子供与能は、配位子上に電子供与性置換基を導入することでチューニングできることを明らかとした。さらに、これらカルボン金属錯体の容易な合成法として、Ag₂O とカルボン塩酸塩を用いたカルボン銀(I)錯体の合成と、得られたカルボン銀(I)錯体がカルボントランスファー試薬として利用できることを明らかにした。

第4章 配位性置換基を有するカルボンを用いた多核金属クラスター錯体の合成

第4章では、イミノスルファン配位子に含まれる窒素原子の σ 供与性に着目し、ビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC), イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレン)カーボン(0) (iSSeC) を用いて、単座から4座配位型11族多核金属錯体の合成について述べた。イミノスルファン配位子を1つ有する iSSC および iSSeC は、銀(I)イオンと反応させることで、単座から3座配位型銀(I)錯体が得られた。イミノスルファン配位子を2つ有する BiSC と銀(I)および金(I)イオンとの反応では、4核銀(I)錯体および金(I)-銀(I)異核3核錯体得られ、それらの分子構造から、カルボンが4座配位型錯体を形成することを初めて明らかとした。これらの結果から、適切な配位性置換基の導入と金属イオンの当量により、カルボンが多座配位子として振舞うことを明らかとした。

第5章 結論

以上のように本論文は、新たなカルボン配位子の合成、構造および4電子供与特性の実証を行い、配位元素の代替ならびに配位子上の置換基を変化させることで、カルボンの電子供与能をチューニングできることを明らかにした。本研究の結果は、これまで行われてこなかったカルボンのファインチューニングを可能とし、これまで未開発であったカルボンを基盤とした新規触媒開発に新たな指針を与えるものである。