

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：(主査) 教授 藤 井 孝 宜

(副査) 教授 坂 本 恵 一 教授 山 田 康 治

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ている。

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ている。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、4電子供与特性を有することからそれらの金属錯体を構成するための新規配位子としての利用が期待されている。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、配位形態および電子供与能をチューニングできると考えられる。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を合成し、構造ならびに4電子供与特性を明らかにするとともに、それらカルボンの電子供与能の評価を行っている。さらに、配位性置換基を利用した多核金属クラスターの合成への応用を行っている。

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(セレナン)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ている。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、配位子の $\pi$ 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することで、 $\pi$ 受容性を低下させたスルファン配位子およびセレナン配位子を用いて、iSSCおよびiSSeCの合成を行っている。得られたカルボンの4電子供与特性は、2核金(I)錯体、プロトン金(I)錯体およびプロトン銀(I)錯体の合成ならびに分子構造から明らかにすることで実証している。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い、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。以上の結果より、配位元素の低価数化ならびに高周期化によって、カルボンの電子供与能を高められることを明らかにしている。

### 第3章 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3章では、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ている。これまでに報告されたリンおよび硫黄配位子上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、リンおよび硫黄配位子上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)誘導体の合成を行い、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ている。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 ( $RR'_{2}P \rightarrow C \leftarrow SPh_{2}(=NMe)$ ,  $R = Me, R' = Ph$ : iSPC<sub>Me</sub>;  $R = R' = Ph$ : iSPC<sub>Ph</sub>;  $R = R' = 4-MeOC_{6}H_{4}$ : iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>;  $R = R' = 4-(Me_{2}N)C_{6}H_{4}$ : iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>) を合成し、これら炭素の 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、 $iSPC_{Me} = iSPC_{Ph} < iSPC_{C_{6}H_{4}OMe} < iSPC_{C_{6}H_{4}N(Me)_{2}}$  の順で電子供与能が向上することを明らかにしている。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<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> 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炭素であることを示している。これらの結果より炭素の電子供与能は、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初めて明らかにしている。さらに、これら炭素金属錯体の容易な合成法として、Ag<sub>2</sub>O と炭素塩酸塩を用いた炭素銀(I)錯体の合成と、得られた炭素銀(I)錯体が炭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ている。

第 4 章では、炭素の 4 電子供与特性と、イミノスルファン配位子上の窒素原子の  $\sigma$  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 座配位型炭素配位子を有する 11 族多核金属錯体の合成について述べている。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)イオンを反応させることで、単座から 3 座配位型銀(I)錯体が得られている。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)イオンの反応では、4 核銀(I)錯体および金(I)-銀(I)異核 3 核錯体が得られ、それらの分子構造から、炭素が 4 座配位型錯体を形成することを初めて明らかにしている。これらの結果から、適切な配位性置換基の導入により、炭素が多座配位子として振舞うことを明らかとした。

以上のように本論文は、新たな炭素配位子の合成、構造および 4 電子供与特性の実証を行い、配位元素の低価数化、高周期化ならびに配位子上の置換基を変化させることで、炭素炭素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。さらに適切な配位性置換基の導入により、炭素を多座配位子とした多核金属錯体が合成できることを見出した。本研究の結果は、これまで行われてこなかった炭素電子供与能ならびに配位形態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炭素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。

この成果は、生産工学、特に応用分子化学に寄与するものと評価できる。

よって本論文は、博士(工学)の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成 28 年 3 月 10 日