

(論文内容の要旨)

有機リン配位子は電子的, 立体的, 構造的な観点からその性質のチューニングを容易に行うことができる、という点で優れた配位子である。既に申請者の研究室では、かさ高い置換基である 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt)基, 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Bbt)基を有するかさ高いモノホスフィン配位子 PMe_2Ar ($\text{Ar} = \text{Tbt}, \text{Bbt}$)を設計・合成し、これを用いて初めての白金—ジカルコゲニド錯体の合成に成功している。申請者はこの実績を活かし、以下の内容について検討を行った。

1. かさ高いビスホスフィン配位子を有する白金錯体の分子内 C-H 結合活性化反応を経た分子内 Si-C 結合活性化反応

単座のホスフィン配位子を有する 2 配位白金 0 価錯体は直線型の構造を安定構造としてとる。一方、ベント型の 2 配位白金 0 価錯体に関しては、2 量化や溶媒分子との C-H 結合活性化反応を起こすなど、非常に高い反応性を有するため、これまで合成、単離の成功例はない。申請者は、キレート構造を有するかさ高いビスホスフィン配位子を設計・合成し、これを用いたベント型の 2 配位白金 0 価錯体の発生を検討した。前駆体 $d\text{-}l\text{-}[\text{PtCl}_2\{\text{BbtP}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{PBbt}\}]$ ($d\text{-}l\text{-}1$)に対し、過剰の金属ナトリウムで還元したところ、期待したベント型 2 配位白金 0 価錯体 **3** ではなく Bbt 基のオルト位の末端のメチル基の C-H 結合に Pt が挿入した白金ヒドリド錯体 **2** が得られた。還元的脱離による錯体 **3** の生成を期待し、C-H 挿入錯体 **2** を重ベンゼン脱気封管中 80 °C に加熱したところ、予想とは異なりさらなる異性化を経た白金ケイ素錯体 **4** が得られるという興味深い現象を見いだした。

2. かさ高い 1 級ホスフィン配位子のシス配位白金 2 価錯体の合成、構造とその脱プロトン化反応

1 級ホスフィン配位子は、P-H 結合特有の反応性の観点からその配位子としての活用について関心がもたれているが、本来反応活性なため取り扱いが困難であり、配位子としての活用という観点ではほとんど研究が行われていなかった。これまでに、かさ高い置換基をもつ 1 級ホスフィンを配位子とするトランス-ジクロロ白金錯体が合成された例はあるものの、シス-ジクロロ白金錯体は非常に反応活性なためその単離例はない。申請者は、安定な 1 級ホスフィンである ArPH_2 ($\text{Ar} = \text{Tbt}, \text{Bbt}$)を配位子として活用することで、シス配位の白金 2 価錯体 $\text{cis-}[\text{PtR}_2(\text{PH}_2\text{Ar})_2]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{Ar} = \text{Tbt}, \text{Bbt}$)を安定な化合物として合成、単離することに成功し、各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析によりその構造について明らかにした。

また、 $\text{cis-}[\text{PtMe}_2(\text{PH}_2\text{Bbt})_2]$ に対し、過剰量の LDA により脱プロトン化が進行すること、および生じたアニオン種 $\text{cis-}[\text{PtMe}_2(\text{PH}_2\text{Bbt})(\text{PHLiBbt})]$ (**9**)に対し種々のアルキルハライド(RX)を加えることにより対応する捕捉反応生成物である $\text{cis-}[\text{PtMe}_2(\text{PH}_2\text{Bbt})(\text{PHRBbt})]$ (**8**)が得られることを見出した。

3. かさ高い 1 級ホスフィン配位子の他の遷移金属錯体への応用

パラジウム, ロジウム, ルテニウムなど種々の金属について TbtPH_2 を 1 級ホスフィン配位子として有する錯体の合成を検討し、その構造について興味深い知見を得た。

以上、申請者は、かさ高いビスホスフィン配位子とその白金 2 価錯体の合成を行い、その還元反応によりベント型白金 0 価錯体の生成と C-H 挿入を経た反応性生物を得た。また、かさ高い 1 級ホスフィン配位子を有するシス配位白金 2 価錯体を安定な化合物として合成し、その脱プロトン化反応について検討した。さらに、かさ高い 1 級ホスフィン配位子を有する各種遷移金属錯体の合成にも成功した。

(論文審査の結果の要旨)

有機リン配位子は電子的、立体的、構造的な観点からその性質のチューニングを容易に行うことができる、という点で優れた配位子である。既に申請者の研究室では、かさ高い置換基である 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt)基, 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Bbt)基を有するかさ高いモノホスフィン配位子 PMe_2Ar ($\text{Ar} = \text{Tbt}$, Bbt)を設計・合成し、これを用いて初めての白金—ジカルコゲニド錯体の合成に成功している。申請者はこの実績を活かし、以下の内容について検討を行った。

1. かさ高いビスホスフィン配位子を有する白金錯体の分子内 C-H 結合活性化反応を経た分子内 Si-C 結合活性化反応

単座のホスフィン配位子を有する 2 配位白金 0 価錯体は直線型の構造を安定構造としてとる。一方、ベント型の 2 配位白金 0 価錯体に関しては、2 量化や溶媒分子との C-H 結合活性化反応を起こすなど、非常に高い反応性を有するため、これまで合成、単離の成功例はない。申請者は、キレート構造を有するかさ高いビスホスフィン配位子を設計・合成し、これを用いたベント型の 2 配位白金 0 価錯体の発生を検討した。前駆体 $dl\text{-[PtCl}_2\{\text{BbtP}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{PBbt}\}]$ ($dl\text{-1}$)に対し、過剰の金属ナトリウムで還元したところ、期待したベント型 2 配位白金 0 価錯体 **3** ではなく Bbt 基のオルト位の末端のメチル基の C-H 結合に Pt が挿入した白金ヒドリド錯体 **2** が得られた。還元的脱離による錯体 **3** の生成を期待し、C-H 挿入錯体 **2** を重ベンゼン脱気封管中 80 °C に加熱したところ、予想とは異なりさらなる異性化を経た白金ケイ素錯体 **4** が得られるという興味深い現象を見いだした。

2. かさ高い 1 級ホスフィン配位子のシス配位白金 2 価錯体の合成、構造とその脱プロトン化反応

1 級ホスフィン配位子は、P-H 結合特有の反応性の観点からその配位子としての活用について関心がもたれているが、本来反応活性なため取り扱いが困難であり、配位子としての活用という観点ではほとんど研究が行われていなかった。これまでに、かさ高い置換基をもつ 1 級ホスフィンを配位子とするトランス-ジクロロ白金錯体が合成された例はあるものの、シス-ジクロロ白金錯体は非常に反応活性なためその単離例はない。申請者は、安定な 1 級ホスフィンである ArPH_2 ($\text{Ar} = \text{Tbt}$, Bbt)を配位子として活用することで、シス配位の白金 2 価錯体 $\text{cis-[PtR}_2(\text{PH}_2\text{Ar})_2]$ ($\text{R} = \text{Cl}$, Me , Ph ; $\text{Ar} = \text{Tbt}$, Bbt)を安定な化合物として合成、単離することに成功し、各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析によりその構造について明らかにした。

また、 $\text{cis-[PtMe}_2(\text{PH}_2\text{Bbt})_2]$ に対し、過剰量の LDA により脱プロトン化が進行すること、および生じたアニオン種 $\text{cis-[PtMe}_2(\text{PH}_2\text{Bbt})(\text{PHLiBbt})]$ (**9**)に対し種々のアルキルハライド(RX)を加えることにより対応する捕捉反応生成物である $\text{cis-[PtMe}_2(\text{PH}_2\text{Bbt})(\text{PHRBbt})]$ (**8**)が得られることを見出した。

3. かさ高い 1 級ホスフィン配位子の他の遷移金属錯体への応用

パラジウム、ロジウム、ルテニウムなど種々の金属について TbtPH_2 を 1 級ホスフィン配位子として有する錯体の合成を検討し、その構造について興味深い知見を得た。

以上、申請者は、かさ高いビスホスフィン配位子とその白金 2 価錯体の合成を行い、その還元反応によりベント型白金 0 価錯体の生成と C-H 挿入を経た反応性生物を得た。また、かさ高い 1 級ホスフィン配位子を有するシス配位白金 2 価錯体を安定な化合物として合成し、その脱プロトン化反応について検討した。さらに、かさ高い 1 級ホスフィン配位子を有する各種遷移金属錯体の合成にも成功した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。