

(論文内容の要旨)

混合金属カルコゲニドの合理的合成法の構築と新規な素反応の開拓は有機金属化学において重要なテーマの一つである。一方、高周期典型元素、特にケイ素などの高周期 14 族元素は、ルイス酸性を有する半金属であるという特性に加え、カルコゲン等の典型元素と比較的容易に共有結合を形成し得るなど、有機合成化学的手法を用いた分子修飾が可能であるといった特徴を有している。本申請者は本研究科博士後期課程において、ケイ素-遷移金属カルコゲニドを自在に合成できる手法の開拓を目指し、シランジチオール **1a**、ヒドロキシシランチオール **1b**、ヒドトキシシランセレノール **1c** を、Tbt (2,4,6-tris[bis-(trimethylsilyl)methyl]phenyl) 基と Mes (mesityl) 基の効果的な保護基の組み合わせによる速度論的安定化の手法を用いることにより安定な結晶として単離することに成功し、**1** を活用することで新規なシランジカルコゲノラト遷移金属錯体の構造・物性・反応性を解明することを目的として研究を行った。

まず、**1a** と 2 等量の *n*-ブチルリチウムの反応によるジリチウムシランジチオラートの合成を行い、MeI を用いた捕捉実験によりその生成を確認した。さらに、**1a** と 2 つのハロゲン置換基を有する高周期典型元素化学種との反応によって、種々の新規含高周期典型元素複素環化合物を単離する事に成功し、その構造と性質を明らかにした。

シランジカルコゲノラト遷移金属錯体の構造に関する系統的知見を得ることを目的に、**1a** ならびに **1b,c** を鍵試剤とすることにより、新規な環骨格を有するシランジカルコゲノラト白金錯体 **2** [Tbt(Mes)(μ -E)(μ -E')Pt(PPh₃)₂]、およびルテニウム錯体 **3** [Tbt(Mes)(μ -E)(μ -E')-Ru(η^6 -benzene)] (E, E' = O, S, Se) を合成・単離し、得られた錯体の構造を各種 NMR スペクトルおよび UV スペクトル測定と X 線結晶構造解析により明らかにし、カルコゲン元素のトランス影響やカルコゲン元素と中心金属およびケイ素との電子的相関に関する系統的知見を得た。

これら錯体の新規反応性を探索する過程でケイ素と白金がカルコゲン元素で架橋されたシロキシー白金錯体 **2b,c** [Tbt(Mes)(μ -O)(μ -E)Pt(PPh₃)₂; **2b**: E = S, **2c**: E = Se]における Mes 基のケイ素から白金への 1,3-転位反応を見出した。**2b,c** に対して 1 当量の塩化水素との反応を水共存下で行ったところ、ケイ素上の Mes 基が白金上に 1,3-転位し、水が 1 分子付加したジヒドロキシシランカルコゲノラト白金錯体 **4b,c** [Tbt(OH)₂Si(μ -E)Pt(Mes)(PPh₃)₂; **4b**: E = S, **4c**: E = Se] が主生成物として得られた。錯体 **4c** の構造に関しては最終的に X 線結晶構造解析によって決定した。本反応は、シロキシー遷移金属錯体におけるケイ素から金属へのトランスメタル化の過程を初めて素反応として確認した重要な例である。特に、金属シロキシドにおけるケイ素から金属へのトランスメタル化の過程は、Denmark 等によって開発された塩基共存下でのアルケニルシラノールとアリールヨードとのパラジウム触媒によるクロスカップリング反応の推定機構における重要な素過程であり、ケイ素と白金をカルコゲン元素で架橋することにより生成物がケイ素ユニットを含む白金錯体として単離された点で意義が大きい。反応機構解明を目的とした種々の検討の結果、本反応は Brønsted 酸によるオキシユニットのプロトン化引き続く塩化物イオンのケイ素上への求核攻撃によって生成した 5 配位ケイ素を経由して Mes 基が配位不飽和な白金上へ転位することが示唆された。

以上、本研究において申請者は独自に合成・単離した安定なシランジカルコゲノールを活用することでシランジカルコゲノラト遷移金属錯体の合成ルートを確立し、得られた新規な錯体の構造・性質を系統的に明らかにした。さらに、有機金属化学において大変興味深いケイ素から金属へのアリール基の 1,3-転位反応が見出されるなど、今後の発展が期待される重要な知見を得た。

(論文審査の結果の要旨)

混合金属カルコゲニドの合理的合成法の構築と新規な素反応の開拓は有機金属化学において重要なテーマの一つである。一方、高周期典型元素、特にケイ素などの高周期 14 族元素は、ルイス酸性を有する半金属であるという特性に加え、カルコゲン等の典型元素と比較的容易に共有結合を形成し得るなど、有機合成化学的手法を用いた分子修飾が可能であるといった特徴を有している。本申請者は本研究科博士後期課程において、ケイ素-遷移金属カルコゲニドを自在に合成できる手法の開拓を目指し、シランジチオール **1a**、ヒドロキシシランチオール **1b**、ヒドトキシシランセレノール **1c** を、Tbt (2,4,6-tris[bis-(trimethylsilyl)methyl]phenyl) 基と Mes (mesityl) 基の効果的な保護基の組み合わせによる速度論的安定化の手法を用いることにより安定な結晶として単離することに成功し、**1** を活用することで新規なシランジカルコゲノラト遷移金属錯体の構造・物性・反応性を解明することを目的として研究を行った。

まず、**1a** と 2 等量の *n*-ブチルリチウムの反応によるジリチウムシランジチオラートの合成を行い、MeI を用いた捕捉実験によりその生成を確認した。さらに、**1a** と 2 つのハロゲン置換基を有する高周期典型元素化学種との反応によって、種々の新規含高周期典型元素複素環化合物を単離する事に成功し、その構造と性質を明らかにした。

シランジカルコゲノラト遷移金属錯体の構造に関する系統的知見を得ることを目的に、**1a** ならびに **1b,c** を鍵試剤とすることにより、新規な環骨格を有するシランジカルコゲノラト白金錯体 **2** [Tbt(Mes)(μ -E)(μ -E')Pt(PPh₃)₂]、およびルテニウム錯体 **3** [Tbt(Mes)(μ -E)(μ -E')-Ru(η^6 -benzene)] (E' = O, S, Se) を合成・単離し、得られた錯体の構造を各種 NMR スペクトルおよび UV スペクトル測定と X 線結晶構造解析により明らかにし、カルコゲン元素のトランス影響やカルコゲン元素と中心金属およびケイ素との電子的相関に関する系統的知見を得た。

これら錯体の新規反応性を探索する過程でケイ素と白金がカルコゲン元素で架橋されたシロキシー白金錯体 **2b,c** [Tbt(Mes)(μ -O)(μ -E)Pt(PPh₃)₂; **2b**: E = S, **2c**: E = Se]における Mes 基のケイ素から白金への 1,3-転位反応を見出した。**2b,c** に対して 1 当量の塩化水素との反応を水共存下で行ったところ、ケイ素上の Mes 基が白金上に 1,3-転位し、水が 1 分子付加したジヒドロキシシランカルコゲノラト白金錯体 **4b,c** [Tbt(OH)₂Si(μ -E)Pt(Mes)(PPh₃)₂; **4b**: E = S, **4c**: E = Se] が主生成物として得られた。錯体 **4c** の構造に関しては最終的に X 線結晶構造解析によって決定した。本反応は、シロキシー遷移金属錯体におけるケイ素から金属へのトランスメタル化の過程を初めて素反応として確認した重要な例である。特に、金属シロキシドにおけるケイ素から金属へのトランスメタル化の過程は、Denmark 等によって開発された塩基共存下でのアルケニルシラノールとアリールヨードとのパラジウム触媒によるクロスカップリング反応の推定機構における重要な素過程であり、ケイ素と白金をカルコゲン元素で架橋することにより生成物がケイ素ユニットを含む白金錯体として単離された点で意義が大きい。反応機構解明を目的とした種々の検討の結果、本反応は Brønsted 酸によるオキシユニットのプロトン化引き続く塩化物イオンのケイ素上への求核攻撃によって生成した 5 配位ケイ素を経由して Mes 基が配位不飽和な白金上へ転位することが示唆された。

以上、本研究において申請者は独自に合成・単離した安定なシランジカルコゲノールを活用することでシランジカルコゲノラト遷移金属錯体の合成ルートを確立し、得られた新規な錯体の構造・性質を系統的に明らかにした。さらに、有機金属化学において大変興味深いケイ素から金属へのアリール基の 1,3-転位反応が見出されるなど、今後の発展が期待される重要な知見を得た。

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。