

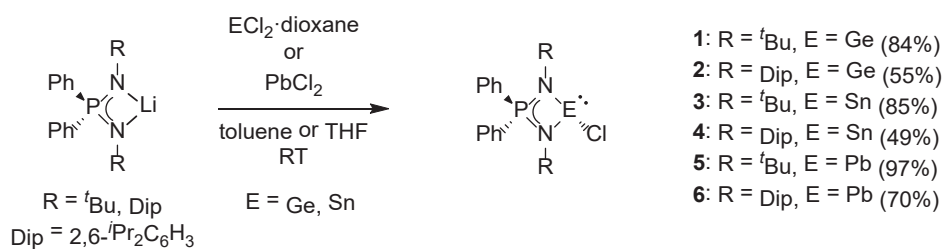
氏名	高橋 慎太郎		
博士の専攻分野の名称	博士（理学）		
学位記号番号	博理工甲第 1196 号		
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 25 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	Synthesis and Properties of Heavier Group 14 Metallylenes Bearing Iminophosphonamide Ligands (イミノホスホナミド配位子を有する高周期 14 族元素メタリレンの合成と性質)		
論文審査委員	委員長	教授	石井 昭彦
	委員	教授	斎藤 雅一
	委員	准教授	藤原 隆司
	委員	准教授	杉原 儀昭

論文の内容の要旨

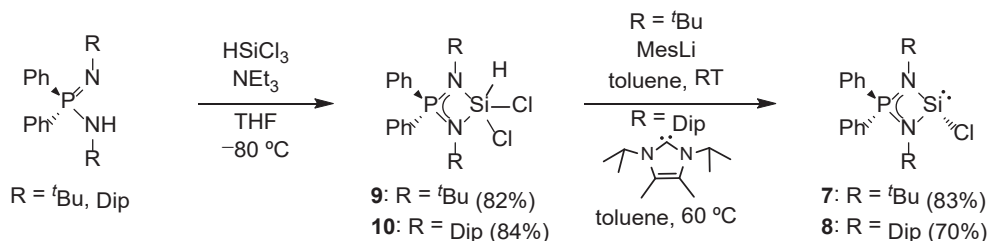
カルベンの高周期類縁体であるメタリレン（シリレン、ゲルミレン、スタンニレンおよびプルンビレン）は、非占有軌道と孤立電子対の相反する二つの反応点を有する反応活性な化学種である。その特異な電子状態に起因した性質、特に、反応性に関しては基礎学術的に興味もたれている。メタリレンの反応性の多くは非占有軌道に起因するものであり、求電子性を活用した様々な反応性がこれまでに明らかにされてきている。一方、メタリレン中心の電子密度を増加させる試みは比較的少なく、s 性が高く比較的不活性なメタリレンの孤立電子対を用いた応用例は限られている。メタリレンの求核性を増加させることは、カルベンと同様に σ 供与性配位子として配位化学への応用だけでなく、求電子的なメタリレンでは見られない新たな反応性の発現が期待される。

本博士論文では、強い電子供与性を示すイミノホスホナミド配位子を導入した一連のメタリレンの合成を検討し、従来の求電子的なメタリレンとは異なる、高い求核性に起因する反応性の発現を期待した。イミノホスホナミド配位子は電気的に陽性なリン原子を骨格内にもち、大きく分極した P-N 結合を有することから、メタリレン中心の電子密度の増加が期待される。また、その合成法の多様性から、窒素上およびリン上に種々の置換基を導入することが可能であり、電子的および立体的に配位子をチューニングすることが可能である。本博士論文では、イミノホスホナミド配位子を導入した一連のメタリレンの合成とそれらの反応性、さらに中心元素に応じた特異な性質について明らかにした。

まず、イミノホスホナミド配位子の窒素上に 'Bu 基および Dip 基を有する一連のメタリレンの合成を行った。ゲルミレン **1** および **2**、スタンニレン **3** および **4** ならびにプルンビレン **5** および **6** は、配位子のリチオ体と対応するジクロロメタリレンとの反応により、中程度から高収率で合成に成功した。

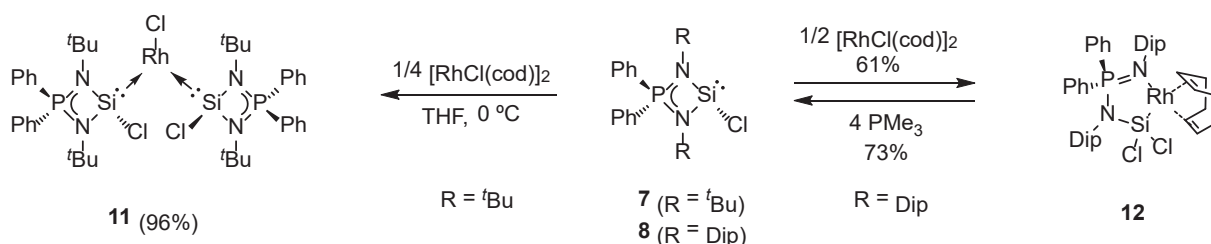


一方、ケイ素類縁体であるシリレン **7** および **8** は、配位子から二段階で合成した。すなわち、NEt₃ 存在下、イミノホスホナミドと HSiCl₃ との反応から前駆体であるジクロロシラン **9** および **10** を調製し、その後、種々の塩基による脱塩化水素反応により目的とするシリレン **7** および **8** を高収率で合成した。

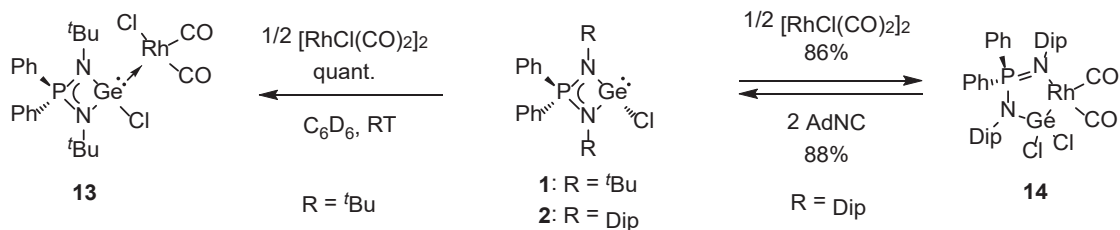


合成したメタリレンにおいて、理論計算による考察を行ったところ、シリレン **7** およびゲルミレン **1** の孤立電子対のエネルギー準位が、従来のメタリレンやカルベンをも上回る高い値を示した。そこで、それらの孤立電子対を用いた反応性として、シリレン **7** と **8** およびゲルミレン **1** と **2** を配位子とする錯形成反応を検討した。**7** と 1/4 モル当量の [RhCl(cod)]₂ との反応では、**7** がロジウム上に 2 分子配位し、配位不飽和である 14 電子ロジウム (I) 錯体 **19** が紫色結晶として安定に単離された。さらに、**19** はもう 1 分子のシリレン **7** と反応したが、ケイ素-ロジウム間に二重結合性を有するカチオン性ロジウム (I) 錯体 **20**+Cl⁻ が生成した。これらのロジウム錯体は、**7** からの強い電子供与を反映して安定に単離することができ、**7** の配位化学への展開を見出した。

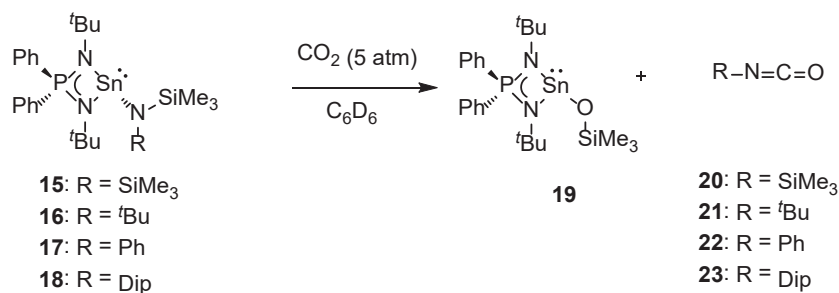
一方、イミノホスホナミド配位子上の置換基を Dip 基に変更したシリレン **8** と [RhCl(cod)]₂ との反応では、シリレン **8** がロジウム上に配位した錯体の形成ではなく、**8** がロジウム-塩素結合に挿入し、環拡大を経て生成したシラロダサイクル **21** が得られた。興味深いことに、この **21** に対して適切な L 型配位子を加えることで、シリレン **8** が再び生成した。シリレンがヘテロ原子-ハロゲン結合に挿入する例は数多く報告されているが、金属-ハロゲン結合に挿入する例は珍しく、加えて可逆的に反応する例は知られていない。



シリレンと同様に、ゲルミレンとロジウム錯体との反応では、配位子上の置換基に応じた反応性の違いが発見し、**1** を用いた場合にはゲルミレンが配位した錯体を得られ、**2** を用いた場合にはロジウム-塩素結合に対して可逆的な挿入・脱離反応が進行した。すなわち、イミノホスホナミド配位子を導入することはメタリレンの反応性を向上させ、配位子上の置換基によって反応性に大きな違いが表れることを明らかとした。



さらに、アミノスタンニレン **15** と CO_2 との反応を検討したところ、シロキシスタンニレン **19** とトリメチルイソシアナート **20** を定量的に与えた。この反応は、トリメチルシリル基を少なくとも一つ有する種々のアミノスタンニレンを用いることで進行し、アミノ基上のもう一つの置換基に対応したイソシアナートが生成した。従来のメタリレンを用いた類似の反応と比較して、生成物の収率、基質の適用範囲および反応条件といった観点から優れており、種々のイソシアナート類の合成を可能とした。温室効果ガスとして知られている CO_2 を用いた有機材料への変換反応は、持続可能な社会の構築を促進する。特に、イソシアナート類は有機合成における重要な出発原料であり、本反応は猛毒なホスゲンを使用しない新しいイソシアナートの合成法を確立したといえる。



論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、令和3年1月21日に遠隔方式にて博士論文発表会を開催し、その発表も含めて学位論文の審査を行った。学位論文の概要は以下のとおりである。

第1章では、本研究の主題であるカルベンの高周期類縁体であるメタリレンについて概要がまとめられている。メタリレンは非占有軌道と非共有電子対を有する反応活性な化学種である。嵩高い置換基による立体保護あるいは電子供与性置換基からの電子的摂動により安定なメタリレンの合成が数多く達成されており、近年では安定かつ高活性なメタリレンの合成が精力的に研究されている。メタリレンの反応性には求電子性と求核性がある。求電子性はメタリレンの非占有軌道に起因し、多くの研究例があるが、その非共有電子対による求核性に関してはメタリレン中心の電子密度を増加させる必要があり、研究例は比較的少ない。メタリレンの求核性を高めることで、カルベンと同様に σ 電子供与性配位子として配位化学への応用が期待できる。そのような背景の下、アミジナート配位子によって安定化されたシリレンが盛んに研究されており、その高い求核性に起因する特異な反応性が報告されている。本研究では、アミジナート配位子と等電子構造であり、さらに強い電子供与性を示すイミノホスホナミド配位子(以下、[NPN])を導入した一連のメタリレン(以下、[NPN]メタリレン)の合成を検討し、それらの高い求核性に起因する反応の探索を目的とした。[NPN]は高い電子供与能に加え合成法が多様性なため種々の誘導体を調製することが容易であり、電子的および立体的に配位子をチューニングすることが可能である。

第2章では、[NPN]を有する種々のクロロメタリレンの合成と性質がまとめられている。いずれも既知の[NPN]から二段階での合成に成功した。理論計算から、[NPN]メタリレンのHOMOエネルギー準位の上昇が確認でき、[NPN]シリレンにおいては、*N*-ヘテロサイクリックカルベンや強い電子供与性を示す環状アルキル(アミノ)カルベンを上回る結果が得られた。

第3章では、第2章で合成したシリレンやゲルミレンの配位化学について述べられている。窒素上に t -ブチル基が置換している[NPN]シリレンとロジウム錯体($[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$)との反応では、[NPN]シリレンがロジウム上に二分子配位した14電子ロジウム(I)錯体を単離した。さらに、この錯体はもう1分子の[NPN]シリレンと反応し、ケイ素-ロジウム間に二重結合性を有するカチオン性ロジウム(I)錯体が生成することを見出した。これらロジウム錯体は[NPN]シリレンからの強い電子供与により安定に単離できることを明らかにした。

一方、窒素上に2,6-ジイソプロピルフェニル(Dip)基を有する[NPN]シリレンと $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ との反応では、[NPN]シリレンがロジウム-塩素結合に挿入し、環拡大を経て5員環シラロダサイクルが生成した。シリレンが金属-ハロゲン結合に挿入する例は珍しく、[NPN]シリレンの新たな反応性を見出した。[NPN]シリレンとルテニウム錯体($[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]$)との反応においても同様の傾向がみられ、 t -Bu基を有する[NPN]シリレンは $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]$ と反応し、[NPN]シリレンがルテニウム上に配位した14電子ルテニウム(II)錯体が青色結晶として単離された。一方、Dip基を有する[NPN]シリレンと $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]$ との反応では、[NPN]シリレンがルテニウム-塩素結合に挿入し、環拡大を経てシラルテナサイクルが中間体として生成し、その後リン上のフェニル基のC-H結合がルテニウム上に酸化的付加したルテニウム(II)ヒドリド錯体が生成した。[NPN]ゲルミレンの場合においても[NPN]シリレンと同様の反応性が見られた。

第4章では、[NPN]スタンニレンを用いた CO_2 変換反応が検討されている。温室効果ガスの一つである CO_2 をC1炭素源として利用する研究は近年特に注目され多数の報告がある。スタンニレンを用いた CO_2 の変換反応も数例報告されており、例えば、 β -ジケチミナート配位子を有するアミノスタンニレンは、 CO_2 の

一つのC=O にアミノスタンニル化反応を起こし、対応するカルバマトスタンニレンを与える。[NPN] [ビス(トリメチルシリル)アミノ]スタンニレンと5気圧のCO₂との反応を検討したところ、[NPN]シロキシスタンニレンとトリメチルシリルイソシアナートが定量的に生成した。この反応でもCO₂の一つのカルボニルにアミノスタンニル化がおこり対応するカルバマトスタンニレン中間体を経て二つの生成物が生じたと考えられる。この反応は、トリメチルシリル基を少なくとも一つ有する種々の[NPN]アミノスタンニレンを用いることで進行し、アミノ基上のもう一つの置換基に対応したイソシアナートを生成することを明らかにした。イソシアナート類は有機合成における重要な出発原料であり、本反応は新しいイソシアナート合成法である。

以上の様に、学位申請者はイミノホスホナミド配位子を有する新規なメタリレンの合成と反応性を深く追究し、それらの高い σ 電子供与性に起因する新規遷移金属錯体の生成や転位反応を見出すとともに、社会的要請の高い、CO₂の変換反応への応用も検討した。このように、本研究は今後、基礎と応用の両面からメタリレンの化学の発展に寄与するものと期待される。本学位論文の第2章と第3章については、学位申請者を主著者としてWiley-VCH社から出版されている有力な速報誌である*Angewandte Chemie International Edition*誌への掲載が決定しており、本学位論文審査委員会として、本学位論文は博士(理学)の学位に相応しいものと判断した。