

学 位 論 文 の 要 旨

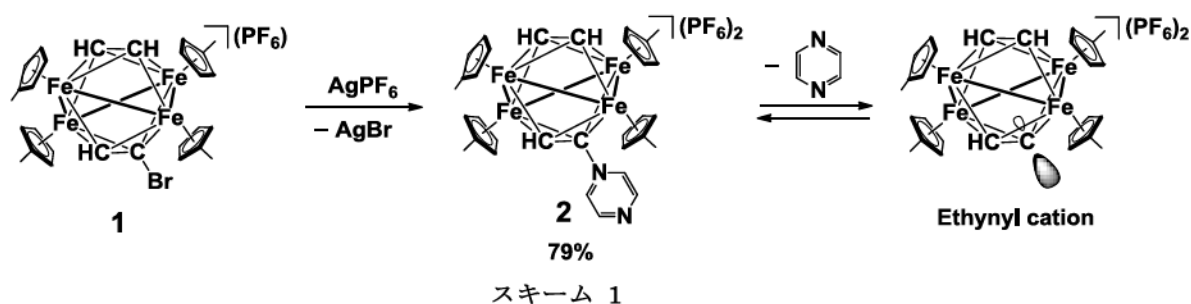
専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	たにわき わたる 谷 脇 旦
学位論文題目	ルイス酸活性点として 14 族原子を含む遷移金属錯体の創成		
<p>【緒言】</p> <p>エチニルカチオン$[C\equiv CH]^+$は、空の sp 混成軌道をもつため、非常に高い求電子性が予想される。しかし、通常の有機反応条件では、エチニルカチオンは発生せず、そのままの状態で取り扱うことは不可能に近い。¹⁾</p> <p>シランチオン $R_2Si=S$ は、ケトンのカルボニル基を同族のケイ素と硫黄で置き換えたものに当該する。ケイ素と硫黄の原子半径は、炭素、酸素に比べて大きく、p 軌道を十分重ねあわせることができないため、エネルギー準位の低い空の π^* 軌道を有する。そのため、シランチオンは、高いルイス酸性を示すことが予想され、実際、これまでに単離されたものは、ケイ素上にかさ高い置換基をもつ、速度論的に安定化されたものに限られている。²⁾</p> <p>これら二つの化学種は、取り扱いが極めて困難ではあるものの、その反応性の高さ自体は魅力的である。そこで、エチニルカチオンとシランチオン、両者本来の反応性の高さを担保した上で「適度に」安定化された（準安定化された）反応場の構築をめざした。この目的を達成するための方法として、上記不安定化合物を金属上で発生させ、そのまま担持する手法を採用した。</p> <p>以上の戦略に基づき本研究を実施したところ、エチニルカチオンを多核の鉄上に、シランチオンを単核イリジウム上に、それぞれ発生させ、錯体を取り出すことに成功した。また、単離した両者の反応性を検討し、エチニルカチオンの炭素およびシランチオンのケイ素が、それぞれルイス酸活性点として機能することを明らかにした。</p>			

注) 和文 2,000 字以内又は英文 800 語以内

【実験、結果、考察】

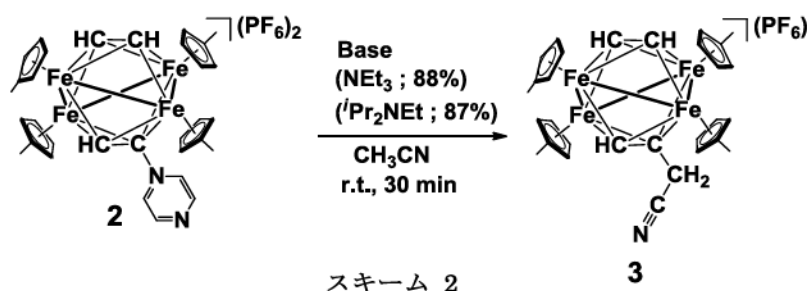
[1] 多核の鉄上にエチニルカチオンが配位した反応場の構築とその反応性³⁾

四鉄プロモアセチレンクラスター **1**⁴⁾に対して AgPF_6 を作用させ、ジカチオン性クラスター **2** を収率 79% で得た (スキーム 1)。**2** と種々の極性小分子との反応より、**2** に含まれるピラジン分子は置換活性であり、**2** が炭素を活性点とする金属複合型ルイス酸反応場として機能することがわかった。以下、アセトニトリル、イソシアニドおよび有機ケイ素化合物との反応について具体的な結果を述べる。



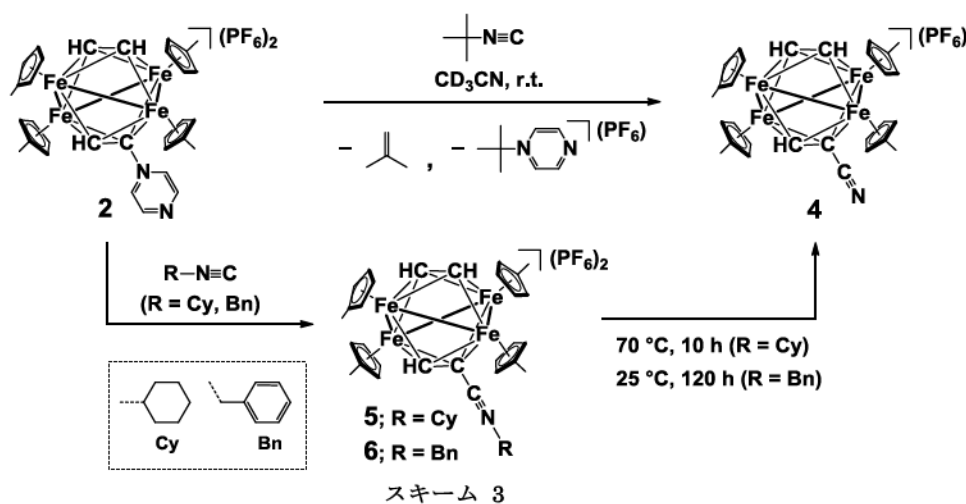
(1) アセトニトリルとの反応 (スキーム 2)

2 のアセトニトリル溶液中に、 NEt_3 あるいは $^i\text{Pr}_2\text{NEt}$ を添加したところ、三級アミンによるアセトニトリルのメチルプロトン引き抜き、生じたシアノメチルアニオンの 1,3-シフトが進行し、**3** が高収率で得られた。アセトニトリルのメチルプロトンは酸性度が低く、脱プロトン化には、DBU など強塩基を必要とする。⁵⁾ 一方本反応では、**2** の高いルイス酸性により、メチルプロトンの酸性度が高まり、三級アミンによる脱プロトン化に初めて成功した。



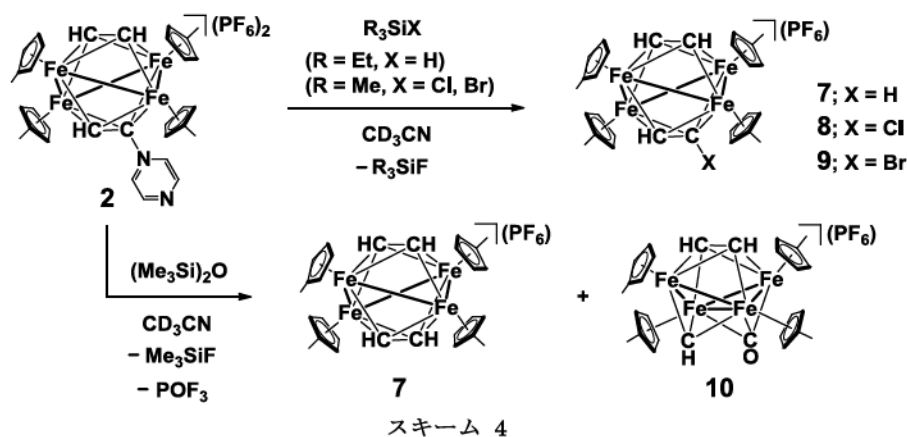
(2) イソシアニドとの反応 (スキーム 3)

2 と *tert*-ブチルイソシアニドとの反応では、室温で瞬時にイソシアニドの炭素－窒素単結合の開裂が進行し、クラスター骨格を構成する炭素上にシアノ基をもつ化合物 4 が定量的に得られた。この反応では、イソブテンおよび *tert*-ブチルピラジニウム塩が副生した。シクロヘキシルおよびベンジルイソシアニドとの反応では、室温において付加体 5 および 6 の生成が観測され、4 へと変換するには加熱あるいは長時間反応が必要であった。またアリールイソシアニドの場合、炭素－窒素単結合の開裂は進行しないことも分かった。これら反応性の差異は、炭素－窒素単結合開裂後に発生するカルボカチオンの安定性⁶⁾による、と考えられる。



(3) 有機ケイ素化合物との反応 (スキーム 4, 次ページ参照)

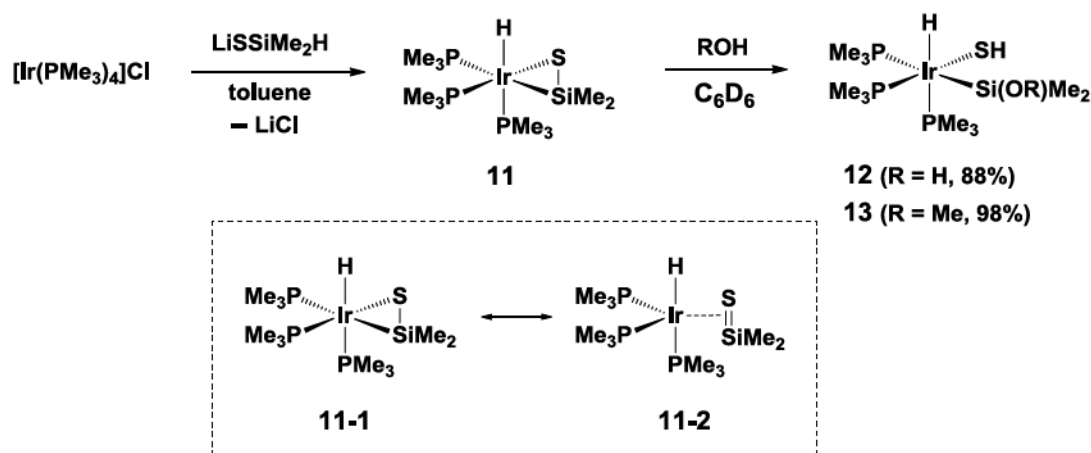
2 とヒドロシラン、ハロシランおよびヘキサメチルジシロキサンとの反応を検討した。その結果、加えた有機ケイ素化合物に含まれる水素、ハロゲン、酸素がそれぞれクラスターの炭素上に導入され、副生成物として対応するフルオロシランが得られることが分かった。極めて結合エネルギーの高いケイ素－酸素結合が切断されたことより、2 に含まれるエチニルカチオン部位のルイス酸性の高さが示唆される。ジシロキサンとの反応では、2 を触媒量とし、化学量論量のフッ素源を加えることにより、ケイ素－酸素結合の切断とフルオロ化を触媒系へと展開することにも成功した。



[2] イリジウム上にシランチオンが配位した反応場の構築とその反応 (スキーム 5)

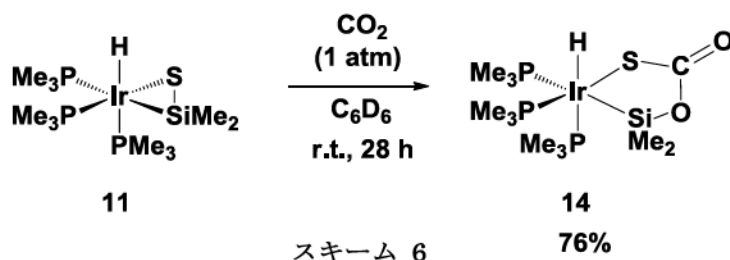
$[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ と $\text{LiSSiMe}_2\text{H}$ との反応をトルエン中で行ったところ、**11** が収率 64% で得られた。**11** はシランチオンのケイ素および硫黄原子がイリジウムから π 逆供与を強く受けることで形成される三員環構造(**11-1**)、あるいはイリジウムに π 配位した構造(**11-2**)の二つの極限構造が考えられる。単結晶 X 線構造解析により明らかにしたケイ素-硫黄間距離は 2.118(3) Å であり、単結合性の寄与が示唆される。また、イリジウムを無視したケイ素周りの角度の合計は 337° であり、 sp^3 混成に近い。これら二つの構造的特徴より、**11-1** の寄与が支配的であると考えられる。

11 と水およびメタノールとの反応を検討したところ、ケイ素がルイス酸、硫黄がルイス塩基として協同的に働き、酸素-水素結合が開裂して、**12** および **13** がそれぞれ収率 88%, 98% で得られた。



スキーム 5

また、**11** と CO₂ との反応を検討したところ、シランチオン部位のケイ素と硫黄間に CO₂ が挿入した錯体 **14** が 76%の収率で得られた(スキーム 6)。この反応では、ケイ素がルイス酸、硫黄がルイス塩基として協同的に作用し、CO₂ が捕捉されたと推測される。



【参考文献】

- 1) a) R. Helwig, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1008-1021. b) R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4237-4243.
- 2) a) H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578-11579. b) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11096-11105.
- 3) a) M. Okazaki, W. Taniwaki, K. Miyagi, M. Takano, S. Kaneko, F. Ozawa, *Organometallics* **2013**, *32*, 1951-1957. b) W. Taniwaki, M. Okazaki, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 807-809. c) W. Taniwaki, S. Ohta, M. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 4) M. Takano, M. Okazaki, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9190-9191.
- 5) a) N. Kumagai, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13632-13633. b) L. Fan, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2005**, 4450-4452.
- 6) F. P. Lossing, J. L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6917-6920.