

学位論文審査結果の概要

氏名	谷脇 旦
学位論文審査委員氏名	主査 岡崎 雅明
	副査 伊東 俊司
	副査 澤田 英夫
	副査 糠塚 いそし
	副査 北川 文彦
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 (Synthesis of transition-metal complexes containing a group 14 atom as a Lewis acid site)
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>有機合成化学および触媒化学における物質変換反応において、ルイス酸反応場が担う役割は重要であり、新しい反応場の創成を目指して活発に研究開発がなされている。元素戦略の観点から、特に開発が期待される 14 族元素をルイス酸活性点とする反応場および触媒への展開については皆無に等しい状況にある。14 族元素化学種のうち、炭素陽イオン種であるカルベニウムイオンおよび含ケイ素不飽和化合物を、ルイス酸反応場の候補として挙げる事ができる。しかし、いずれの化合物も、空气中で極めて不安定であり、ルイス酸反応場へと展開するために更なる研究が必要であった。本学位論文は、含 14 族元素フラグメントを遷移金属と複合化による新機軸ルイス酸反応場の構築に関する内容を含み、第 1 章では、関連する化学を概観し本論への緒言としている。第 2 章では、未踏化学種であるエチニルカチオンの準安定化に取り組み、ピラジンおよびバタフライ形四鉄骨格を導入することに成功している。また、水あるいはメタノールなど極性分子と高い反応性を示すことから、本反応場は、取り扱いが容易でありながらも、高いルイス酸性を有することが明らかとなっている。第 3 章では、四鉄－エチニルカチオン複合系反応場にて、前例の無い温和な条件下でのアセトニトリルの脱プロトン化について、述べられている。これまでのルイス酸反応場では、ジアザビシクロウンデセンなど強塩基の導入が必要不可欠であり、官能基選択性の観点から、解決すべき課題と認識されてきた。本研究で導入した四鉄－エチニルカチオン複合系反応場では、汎用的に添加剤として用いられるトリエチルアミンなど第三級アミンにて、アセトニトリルの脱プロトン化によりシアノメチル陰イオンが発生することを明らかにしており評価される。第 4 章では、四鉄－エチニルカチオン複合系反応場にて、<i>tert</i>-ブチルイソシアニド、シクロヘキシルイソシアニドおよびベンジルイソシアニドの活性化、つまり炭素－窒素結合の開裂反応について述べられている。いずれの反応も例は少なく、特に第一級および二級イソシアニドを、活性点として典型元素を含有するルイス酸反応場にて活性化した例はなく、四鉄－エチニルカチオン複合系反応場の優位性を示している。また、反応を NMR スペクトルにより追跡することで、<i>tert</i>-ブチルイソシアニドにおける炭素－窒素結合の開裂は不均等開裂により進行することを明らかにしている。第 5 章では、四鉄－エチニルカチオン複合系反応場における、有機</p>	

ケイ素化合物のケイ素－水素結合、ケイ素－ハロゲン結合およびケイ素－酸素結合の開裂反応について述べられている。高周期典型元素であるケイ素は、機能性分子および材料におけるキーコンポーネントとして導入されることから、本変換反応の更なる展開が期待される。また、本反応の特筆すべき点は、フッ化物イオン源として、ヘキサフルオロリン酸イオンを共存させることで、最も安定な単結合の一つとして知られているケイ素－酸素結合を切断し、フルオロシランへと触媒的に変換するところであり、新規性および独創性共に高い研究成果といえる。第6章では、ケトンのケイ素および硫黄類縁体であるシランチオンをイリジウムと錯形成させることで、ルイス酸反応場へと展開した研究に関して述べられている。本章で述べられている錯体はシランチオンが遷移金属に配位した初めての例であり、単結晶 X 線構造解析にも成功しており、この点は極めて高く評価される。シランチオンにおけるケイ素および硫黄間において p 軌道の重なりは十分でなく、その π^* 軌道のエネルギー準位が低いため、ルイス酸反応場としての展開が期待されてきた。本研究で合成に成功したシランチオン配位錯体では、シランチオンとしての性質が保持され、水およびメタノールと速やかに反応することが報告されており、このことはシランチオン部位がイリジウムと相互作用することで準安定化された状態にあることを示している。特筆すべきは二酸化炭素をケイ素－硫黄間での捕捉活性化した反応であり、素反応として新しいだけでなく、触媒反応への展開が期待される。いずれの反応においても、正に分極したケイ素と負に分極した硫黄が協奏的に小分子を活性化する機構が提案されており、妥当なものと判断される。

以上のとおり、本博士論文では、これまでルイス酸活性点として用いられてこなかった 14 族元素化学種を遷移金属と複合化することで、新規性の高いルイス酸反応場の創成に成功しており、高く評価される。博士論文の内容、予備審査、本審査および公聴会におけるプレゼンテーションおよび口頭試問の結果に基づき、学位論文審査試験に合格と判定された。

学位論文の基礎となる参考論文

1. M. Okazaki, W. Taniwaki, K. Miyagi, M. Takano, S. Kaneko, F. Ozawa, Lewis Acid Chemistry of a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, *Organometallics* **2013**, 32, 1951-1957.
2. W. Taniwaki, M. Okazaki, C(sp^3)-N(sp) Bond Cleavage of Isocyanides at a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 807-809.
3. W. Taniwaki, S. Ohta, M. Okazaki, Activation of Isocyanides and Hydrosilanes by a Cationic [CCH] Subunit in a Tetrairon-Tetracarbon Cluster, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 11-19.