

# 学位論文の要約

題目 Studies on Single-bond Compounds between Heavier Group 13/15 Elements  
toward Small Molecule Activation

(小分子活性化へ向けた高周期 13/15 族元素間に単結合を有する化合物に関する研究)

氏名 柳澤 達也

## 序論

13 族元素と 15 族元素のようにルイス酸とルイス塩基とが直接結合した化合物は、炭化水素や二酸化炭素などの小分子と有効な軌道相互作用を獲得できると考えられるため、通常変換が困難な小分子を我々が利用できる形に化学反応で変換する「小分子活性化反応」が期待できる。しかし、これらの結合の間には  $\pi$  性相互作用が働くため、ルイス酸とルイス塩基の機能は失活してしまう。実際、第二周期元素であるホウ素を含む化学種であるアミノボラン(N-B)やホスファニルボラン(P-B)がその結合の間に大きな相互作用を有し、二重結合性を示すことに対して、その高周期元素類縁体である P-Al 単結合化学種であるホスファニルアルマンは、その結合の伸長に起因して相互作用が減少するため、結合を有しながらも高いルイス酸とルイス塩基の機能を発現できると考えられる。

申請者は博士後期課程研究において、未だ研究が未開拓であるホスファニルアルマンの反応性を調べることで、高周期典型元素化学において、これまでの低配位化学種を用いた小分子活性化反応とは異なる、単結合化学種を利用した新たな小分子活性化反応の開拓を目的として以下の研究を行った。

## 1. 完全炭素置換された $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマンの合成と性質に関する研究

これまで、ルイス酸およびルイス塩基の機能が保持された P 部分および Al 部分が三配位構造を有する  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマンは、合成例が非常に限定されていることに加えて、それぞれの置換基の少なくとも一つ以上が非炭素置換基であり、アルミニウムの空軌道に影響を及ぼすなどといった電子摂動を与えることから、P-Al 結合の本質を調べる研究には適した形にはなっていなかった。そこで申請者は、はじめに P 原子および Al 原子上が完全炭素置換された  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマンを新規合成し、その性質や構造、置換基の影響を調べることにした。

導入した炭素置換基(*t*-Bu 基および C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基)の違いによって、脱塩反応が進行した  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマン[Mes<sub>2</sub>P-Al(*t*-Bu)<sub>2</sub>]と脱塩反応が進行しない  $\lambda^4, \lambda^4$ -ホスファニルアルマン

錯体[ $\text{Mes}_2\text{P-Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{LiCl}$ ]をそれぞれ得た。構造、分光学的性質、理論計算の結果を総合し、 $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマンはルイス酸(Al)とルイス塩基(P)との間に結合を有しながらも高いルイス酸/塩基の機能を保持していることを明らかにした。これを利用して C-C 不飽和結合をはじめとする種々の小分子との反応を検討することとした。

## 2. ホスファニルアルマン類とアルキンとの反応

1 で合成されたホスファニルアルマン類とアルキンとの反応を検討した。加熱により  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマン[ $\text{Mes}_2\text{P-Al}(t\text{-Bu})_2$ ]の P-Al 結合が遷移金属などの添加剤なしに反応性の低い内部アルキンに対してシス型で 1,2-付加し、アルキン付加体を与えることを明らかにした。さらに、得られたアルキン付加体を新たな反応性化学種反応性化学種(Frustrated Lewis Pair; FLP)として利用し、この系に特徴的な二酸化炭素の可逆的な捕捉や、通常切断が困難な  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Me}}$  結合の切断を達成することができた。このように、P-Al 単結合化合物を利用して、アルキンを活性化することで新規な高反応性化学種へ導く、新規なタンデム型反応を開発した。

## 3. ホスファニルアルマンとアルケンとの反応

これまで、遷移金属の役割を模倣した高周期典型元素の低配位化学種とアルケンとの可逆的な反応が注目されてきた事を鑑み、 $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマン[ $\text{Mes}_2\text{P-Al}(t\text{-Bu})_2$ ]とアルケンとの反応の検討を行った。置換基が比較的小さな末端アルケン(エチレン、プロピレン、1-ヘキセン)でのみ、アルキンの場合と同様にシス型で 1,2-付加反応が進行することを明らかにした。この反応はプロピレンおよび 1-ヘキセン付加体の場合は加熱により付加体からアルケンが脱離することを明らかにした。すなわち、P-Al 単結合がアルケンへの付加の際に切断され、アルケンの放出とともに P-Al 結合が復活する可逆的な反応を単結合の化学種ではじめて実証した。

## 4. ホスファニルアルマンと種々の小分子との反応

申請者はさらに  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマン[ $\text{Mes}_2\text{P-Al}(t\text{-Bu})_2$ ]の特異性を明らかにすべく、様々な小分子との反応を試みた。硫黄との反応では P-B 結合化合物の場合と同様に、硫黄原子が P-Al 結合に挿入した化合物を得た。ニトリルとの反応では置換基の大きさによって得られる化合物が異なることが示唆された。特にピナコールボランとの反応では、B-H 結合と B-O 結合の切断を経る特異な環状化合物を与える事を明らかにした。このように申請者はホスファニルアルマンを用いて様々な小分子変換を見出した。