

結合の数が増えた官能基を創り出せるか？ 典型元素化学によるアプローチ

Can we create a functional group bearing many bonds? An approach from main group chemistry

(日本化学会推薦)

代表研究者 学習院大学 狩野 直和 Gakushuin University Naokazu KANO

Functional groups, which determine reactivity and property of organic compounds, are fundamental structures of organic compounds. Creation of new functional groups would expand possibility of organic chemistry. We aimed to develop some new functional groups of main group elements having many bonds than usual. Synthetic targets are pentacoordinated silicon–phosphorus bond, pentacoordinated silicon–sulfur bond, pentacoordinated germanium–sulfur bond, phosphinoboronate ester, and phosphinoborate. Choice of appropriate synthetic methods and stabilizing ligands are important because formation of a bond between highly coordinated main group elements are usually difficult. The pentacoordinated silicon species bearing a bond to phosphorus or boron could not be synthesized because of steric congestion around the silicon or phosphorus, low reactivity of nucleophilic reagents, or stability of the products. Pentacoordinated silicon–sulfur bonded compound, which was found to be very moisture sensitive, were successfully synthesized. The sulfur-substituted silicate reacted with some nucleophiles and oxidants showing silicon–sulfur bond cleavage reactivity. The germanium analogue showed stability against hydrolysis. Phosphinoboronate ester and phosphinoborates were synthesized from the pentacoordinated phosphorus–boron bonded species. Their structures were characterized by X-ray crystallographic analysis. The Phosphinoborates were found to work as relatively strong σ -donor for transition metal complexes.

研究目的

現在の有機化学は官能基を活用することで発展してきた。有機化合物の性質は官能基の種類に大きく依存するため、新規な官能基の創出は新物質・新反応・新材料の開発につながる可能性がある。天然に存在する官能基において官能基内に含まれる原子が結合する相手の原子数（配位数）に着目すると、一般に1から4までの範囲に収まる。一方、第3周期以降の高周期元素では配位数が拡張された5配位や6配位といった高配位状態をとることが可能であり、安定な高配位化合物の合成が報告されている。官能基を構成する原子団において複数の原子の配位数を通常よりも増すことができれば、自然界には存在しない新たな官能基を創出できると期待される。本研究の目的は、典型元素間結合を構成する二つの原子

の結合の数が通常よりも多い官能基を創り出し、その性質を明らかにすることである。これまでに我々は、5配位ケイ素同士の結合¹や5配位リン–4配位ホウ素間結合をもつ化合物²を合成することに成功してきた。本研究ではこれまでの研究で得られた知見を活用することで、構成原子が高配位状態にある典型元素間結合を形成させ、その官能基としての性質を解明することを目指した。

研究経過

一般に、5配位ケイ素化合物は酸素、ハロゲン、窒素と言った電気陰性な原子と結合する場合に安定化される。そのため、本研究の目的であるケイ素がリン、硫黄、ホウ素といった電気陽性な元素と結合する化合物を安定なものとして合成するには、それ以

外に電気陰性な置換基による安定化が必要である。そのためにはケイ素原子上に電子求引性の置換基をもつことが重要である。そこで本研究では、これまでに種々の超原子価典型元素化合物の安定化に実績のある電気陰性な C,O-二座配位子や、パークロロカテコラート配位子をケイ素原子上に導入し、その安定化効果を利用することとした。

高配位ケイ素-リン結合を官能基とする場合に、(a) 5 配位ケイ素-5 配位リン結合、(b) 4 配位ケイ素-5 配位リン結合、(c) 5 配位ケイ素-4 配位リン結合の可能性はある。初めに 5 配位ケイ素-5 配位リン結合を有する化合物の合成を検討した(Fig. 1a)。最終段階でケイ素-リン結合を構築するべく、アニオン性 4 配位リン化合物を求核剤としてルイス酸性の高いスピロシランに作用させたが、いずれも反応が進行しないか、または水素置換 5 配位リン化合物の生成にとどまり、目的化合物は得られなかった。そこで、あらかじめケイ素-リン結合をもつシリルホスフィンを前駆体として用いて、二フッ化キセノンや *o*-クロラニル等で酸化することで 4 配位ケイ素-5 配位リン結合の構築を試みたが、いずれの場合もケイ素-リン結合の切断が進行した(Fig. 1b)。また、シリルホスフィンを選択フルオール、フッ化カリウム、カテコール等と反応させてケイ素を 5 配位化することで 5 配位ケイ素-4 配位リン結合の構築を試みたが、この場合も目的化合物は得られなかった(Fig. 1c)。

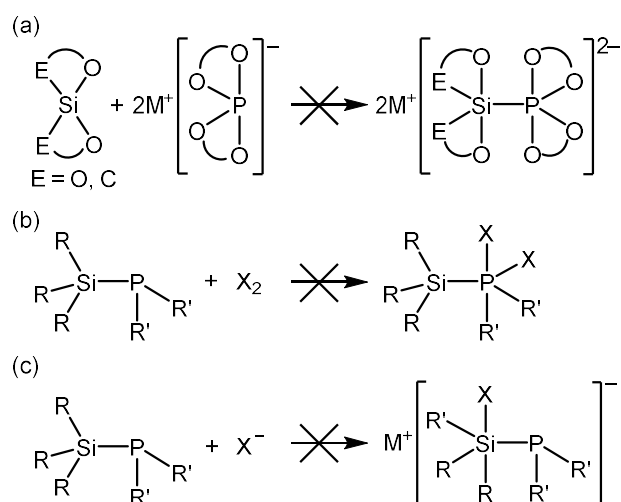


Fig. 1. Attempted methods to create highly coordinated silicon-phosphorus bonded species.

次に、ルイス酸性の高いスピロシランに対して求核性ホウ素試薬を反応させることで、5 配位ケイ素-ホウ素間に結合を有する化合物の合成を試みた。

しかし、種々の求核性ホウ素試薬を検討したものの、いずれの場合も目的化合物は得られなかった。そこで 5 配位ケイ素に結合する相手の元素を変更することとし、比較的電気陽性な原子の中でも電気陰性度が比較的大きな元素として硫黄を選択して、ケイ素-硫黄結合をもつ官能基へと標的を変更した。硫黄の電気陰性度(2.58)はホウ素の電気陰性度(2.04)よりも大きく、より容易に安定化することができると期待された。5 配位ケイ素-硫黄結合をもつ化合物の合成は、硫黄原子が他座配位子に組み込まれたもの以外、これまでにほとんど知られていない。そこでアニオン性硫黄試薬(チオラート)を求核剤としてスピロシランに反応させた。その結果、ケイ素上に硫黄が付加した 5 配位ケイ素-硫黄結合化合物(硫黄置換シリカート)を合成できた(Fig. 2)。また、ケイ素原子上にヒドロキシ基をもつシリカートが副生した。含硫黄求核試薬の種類によって硫黄置換シリカートの収率が異なり、硫黄原子上が *p*-メトキシベンジル基である場合にもっともよい収率で得られた。対カチオンのリチウムイオンはテトラブチルアンモニウムイオンに交換できた。硫黄置換シリカートは室温で安定であったが、水に対しては極めて不安定であり、容易に加水分解が進行した。

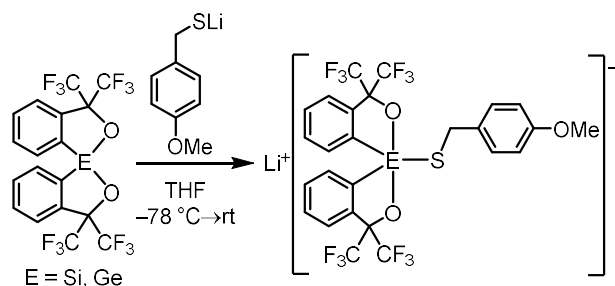


Fig. 2. Synthesis of pentacoordinated silicon-sulfur and germanium-sulfur bonded compounds.

ケイ素と同じ 14 族元素でさらに高周期のゲルマニウム類縁体についても同様の方法で検討し、5 配位ゲルマニウム-硫黄間結合をもつ化合物を合成できた。ケイ素化合物の場合と異なり、5 配位ゲルマニウム-硫黄結合化合物は水に対して安定であった。生成物の単結晶を得て、X 線結晶構造解析により結晶構造を明らかにできた(Fig. 3)。ゲルマニウム原子周りが歪んだ三方両錐形構造をとっており、硫黄原子はエクアトリアル位に位置していた。対カチオンであるリチウムと硫黄および配位子の酸素間に相互作用が見られた。

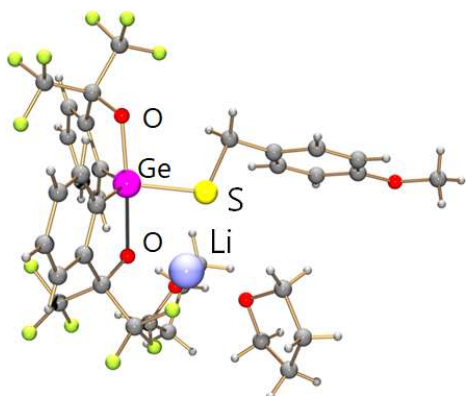


Fig. 3. X-ray crystal structure of pentacoordinated germanium-sulfur bonded compound.

5配位ケイ素-硫黄結合化合物およびゲルマニウム-硫黄化合物のDFT計算を行ったところ、いずれの化合物でもHOMOは硫黄原子上の孤立電子対の寄与が大きいことが明らかとなり、硫黄原子上で反応が起こることが予想された。そこで、これらの化合物に対して酸化、フッ素化、アルキル化により硫黄原子の高配位化を試みたが、いずれの場合も高配位化の代わりに14族元素-硫黄結合の切断が進行した。

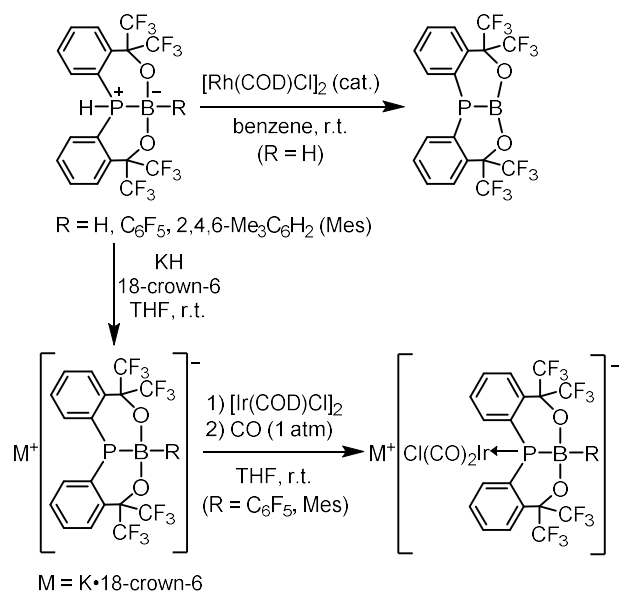


Fig. 4. Synthesis of phosphinoborate, phosphinoborates and their complexes from phosphine-boronates.

他の元素を含む結合の官能基の反応性について明らかにするべく、アニオン性5配位リン-4配位ホウ素結合化合物から誘導できる縮合環骨格をもつホスフィン-ボロン酸エステルの性質について検討した。前駆体となるホウ素原子上にアリール基と水素原子をともに有するアニオン性5配位リン-4配位

ホウ素結合化合物を新たに合成し、脱ヒドリド化によって促進される転位反応によって、縮合環型ホスフィン-ボロン酸エステルへと変換した。ホウ素原子上に水素がある場合はロジウム錯体によるホスフィン-ボロン酸エステルの脱水素化を行うことで、縮合環型ホスフィン-ボロン酸エステルを合成することができた(Fig. 4)。生成物のDFT計算をおこなった結果、リン原子の孤立電子対とホウ素原子のp軌道はほとんど相互作用していないことがわかり、窒素-ホウ素結合の場合とリン-ホウ素結合の場合との違いが見いだされた。また、N,N-ジメチルアミノピリジンや遷移金属と反応して付加体を形成したことから、ホスフィン-ボロン酸エステルはルイス酸性とルイス塩基性を兼ね備えた分子であることが明らかとなった。

ホウ素原子上に芳香族置換基がある縮合環型ホスフィン-ボロン酸エステルを水素化カリウムによって脱ヒドリド化することで、3配位リン-4配位ホウ素結合をもつホスフィンボラートを合成した。ホスフィンボラートとイリジウムジカルボニル錯体との反応により、ホスフィンボラートを配位子とするイリジウム錯体を合成した(Fig. 4)。合成したイリジウム錯体のIRスペクトルを測定した結果、カルボニルの伸縮振動数が比較的low波数に観測された。また、ホスフィンボラートと単体セレンとの反応を行い、対応するアニオン性ホスフィンセレニドを合成した。リン部位のσ供与性を評価するために³¹P NMRと⁷⁷Se NMRにて観察されたリン-セレン間のスピン結合定数から、リン原子部位が比較的大きなσ供与性をもつことが示された。これらの結果から、ホスフィンボラートが比較的大きなσ供与性を有するホスフィンとして機能することを明らかにできた。

考察

新しい官能基の創出を目指して、高配位状態にあるケイ素-リン結合をもつ化合物の合成を検討したが、目的とする化合物は生成しなかった。反応が進行しなかった原因の一つは、原子の配位数が増すことによる立体混雑であると考えられる。副生成物としてリン-水素結合をもつヒドロホスホランが生成したことから、リンアニオンの求核攻撃が立体混雑によって遅いことで副反応の一電子酸化が進行し、その後に溶媒等から水素を引き抜きが進行したと推定された。また、ケイ素-リン結合を有する化合物

の高配位化という合成方法では、結合切断が優先して起こり、この結合の弱さが示唆された。

一方、5 配位ケイ素–硫黄結合および 5 配位ゲルマニウム–硫黄結合をもつ化合物の合成に成功した。ある程度の求核性と電気陰性をもつ求核試薬を用いることで 5 配位 14 族元素化合物を安定に合成できた。ケイ素とゲルマニウムで水に対する安定性に差が見られ、ケイ素の酸素への親和性を反映する結果となった。酸化剤や求電子剤との反応を行うと、容易に結合の切断が進行した。このことは 5 配位ケイ素–硫黄結合の弱さに加えて、硫黄原子上が更に高配位となる生成物が熱的に不安定であることを示すものである。そのような結合の官能基では容易に結合切断が進行すると考えられる。

縮合環骨格をもつホスフィン–ボロン酸エステルを簡便に合成できることを見出した。また、ホスフィンボラートは遷移金属に対して比較的大きな σ 供与性をもつ配位子となることを明らかにした。この性質の発現は、リンが電子的に陽性なホウ素に結合していることに加えて、全体で負電荷を持つことに起因すると考えられる。

以上のように、高配位典型元素間結合という新しい官能基とみなし得る化合物の合成に取り組み、その性質の一端を明らかにした。

参考文献

1. N. Kano, H. Miyake, K. Sasaki, T. Kawashima, N. Mizorogi, S. Nagase, *Nature Chem.*, **2**, 112-116 (2010).
2. N. Kano, N. J. O'Brien, R. Uematsu, R. Ramozzi, K. Morokuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 5882-5885 (2017).

研究の発表

口頭発表

1. N. Kano, Synthesis of a Phosphinoboronate Ester Bearing Fused Ring Structure, The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15), June 24-29, 2018, Kyoto, Japan
2. 狩野直和 高配位状態にある典型元素間の結合の構築、埼玉大学講演会、2018 年 12 月 6 日、埼玉

3. 狩野直和 高配位状態にある典型元素間の結合の構築、第 45 回有機典型元素化学討論会、2018 年 12 月 13 日～15 日、新潟
4. 狩野直和 高配位状態にある典型元素間の結合の構築、大阪府立大学有機化学研究会（白鷺セミナー）、2019 年 6 月 19 日、大阪
5. N. Kano, Y. Matsuda, T. Morofuji, Synthesis and Structure of Gold Complexes Derived from Bicyclic Phosphinoboronate Ester, 錯体化学会第 69 回討論会、2019 年 9 月 21 日～23 日、愛知
6. S. Yabuki, T. Morofuji, N. Kano, Synthesis, Structure and Reactions of Anionic Pentacoordinated Group 14 Element–Sulfur Bonded Compounds, 5th NCTU-Gakushuin Student Symposium, November 1-2, 2019, Hsinchu, Taiwan
7. 青木孝介、松田唯、諸藤達也、狩野直和 リンとホウ素を橋頭位にもつ縮合環化合物の反応、日本化学会第 100 春季年会(2020)、2020 年 3 月 22 日～25 日、千葉
8. 山口功貴、幸田陽一朗、諸藤達也、狩野直和 リンとアルミニウムを橋頭位にもつ縮合環化合物の合成と構造、日本化学会第 100 春季年会(2020)、2020 年 3 月 22 日～25 日、千葉

ポスター発表

1. S. Yabuki, T. Morofuji, N. Kano, Synthesis and Structure of an Anionic Pentacoordinated Germanium–Sulfur Bonded Compound, The sixteenth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL16), September 1-6, 2019, Saitama, Japan
2. 矢吹峻作、諸藤達也、狩野直和 アニオン性 5 配位 14 族元素–硫黄結合化合物の合成、構造および反応第 46 回有機典型元素化学討論会、2019 年 12 月 5 日～7 日、愛媛

誌上発表

1. N. J. O'Brien, N. Kano, N. Havare, R. Uematsu, R. Ramozzi, K. Morokuma, Synthesis, Structure and Reactivities of Pentacoordinated Phosphorus–Boron Bonded Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 1995-2003.