

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05074

研究課題名(和文) 高配位原子同士の化学結合を有する超原子価化合物の合成と新官能基の創出

研究課題名(英文) Synthesis of hypervalent compounds bearing a bond between highly coordinated main group elements and creation of new functional groups

研究代表者

狩野 直和 (Kano, Naokazu)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：00302810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：超原子価高配位典型元素で構成される結合を形成し、それによって創出される官能基がどのような構造、性質を示すのかを明らかにするために、超原子価5配位リン-ケイ素間結合をもつ化合物、超原子価5配位ケイ素-ホウ素間結合をもつ化合物、超原子価5配位ケイ素-硫黄間結合をもつ化合物、超原子価5配位ゲルマニウム-硫黄間結合をもつ化合物の合成を検討した。超原子価5配位14族元素-硫黄間結合をもつ安定な化合物を合成し、X線結晶構造解析および各種NMRスペクトルにより構造を明らかにした。安定性と反応性を検討した結果、ケイ素とゲルマニウムで安定性が異なることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機化学がこれまでに官能基の特性を活用して発展してきたことを考えると、新種の結合や官能基を創り出すことは学術的に意義深い研究である。本研究で目的としている高配位状態にある典型元素間の結合をもつ化学種は、新規な構造をもつ化学種であり、その高配位状態に起因する特徴的な反応性を示せば、新しい官能基としてみなすことができる。本研究の目的化合物の性質の一端を明らかにすることにより、将来的に有機合成反応への活用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is creation of new bonding species containing a hypervalent or hypercoordinated main group element and elucidation of their reactivity. Pentacoordinated phosphorus and silicon species bearing a bond to a silicon or boron atom were attempted to be synthesized. A sulfur-substituted pentacoordinated silicon species and its germanium analogue was synthesized as a stable compound and characterized by X-ray crystallographic analysis and NMR spectroscopy. They showed different stability depending on the group 14 element.

研究分野：有機元素化学

キーワード：結合 超原子価化合物 典型元素 官能基 リン ケイ素 ゲルマニウム

1. 研究開始当初の背景

現在の有機化学は天然に存在する特性基・官能基 ($>C=O$, $>C=N-$, $>C=C<$ 等) を活用して発展してきた。有機元素化学分野では、第二周期元素 (C, N, O) からなる既存の官能基を第三周期元素 (Si, P, S) で置き換える研究が、重要な研究テーマの一つとして行われてきた。ケイ素化学を例にとると、21世紀に入ってからアルキンのケイ素類縁体 ($-Si\equiv Si-$) やケトンのケイ素類縁体 ($>Si=O$) の合成が達成された。既存の官能基を高周期元素に置き換える研究は、第二周期元素で構成された官能基の類縁体の範疇に収まっているとも言える。多重結合化合物の高周期元素類縁体は典型元素が低配位状態であるが、ケイ素やホウ素ではアニオン性アート錯体 (R_3Si , R_4B , etc.) のように通常よりも配位数が多い高配位状態の化合物が知られている。また、高配位化合物としては、形式的に8以上の価電子をもつ超原子価化合物がある。超原子価化合物は配位子の脱離や他の化合物の酸化等の特徴的な反応性を示すことから、有機元素化学の重要な研究対象の一つでもある。有機合成に活用されてきた超原子価ヨウ素化合物の研究以外にも、様々な超原子価化合物の構造、動的挙動、反応性を明らかにする研究がおこなわれてきた。高配位原子で構成される官能基のように、既存の官能基の類縁体ではない新種の官能基を創り出すことができれば、従来の官能基とは異なる特徴的な反応性が期待される。しかし、そのような研究はそれまでに報告例は多くなく、ほぼ未開拓の研究領域だった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、新しい基本構造として超原子価ないし高配位状態にある原子が関与する結合を創り出し、その構造を明らかにするとともに、官能基としての反応性を解明することである。その上で、有機合成に利用可能な官能基としての反応性を見いだすことを目指す。具体的な合成標的として、アニオン性5配位ケイ素-ホウ素間結合化合物、5配位リン-ケイ素間結合化合物、5配位ケイ素-硫黄間結合化合物、5配位ゲルマニウム-硫黄間結合化合物を設定し、その合成法の開発と性質の解明を行うことを目的として検討をおこなった。

3. 研究の方法

(1) 分子設計

合成目的とする5配位典型元素化合物は、超原子価状態を形成することになるため、中心原子から原子の脱離が起こりやすく、不安定であることが懸念される。そのため、超原子価状態ないし高配位状態を安定化させるための分子設計が必要となる。これまでの研究により、様々な5配位14族元素化合物や5配位リン化合物を安定化し得る配位子として、電子求引性のC, O二座配位子が活用可能であることを明らかにしている。典型元素に導入された場合に、五員環骨格を形成することと、5配位状態に特徴的な三方両錐構造のアピカル位に電子求引基が結合した酸素原子が配置されることにより、5配位状態を効果的に安定化することが期待できる。そこで、本研究においても典型元素の5配位状態を安定化することのできる配位子として、電子求引性のC, O二座配位子を主として用いることとした。

(2) 合成手法

合成方法として、(a) 典型元素化合物の還元により調製した典型元素求核剤と求電子剤の反応、(b) 典型元素-遷移金属試薬と典型元素求電子剤の反応、(c) 5配位典型元素化合物同士の還元的カップリング反応、(d) 5配位典型元素化合物を用いる不均化反応、(e) 典型元素間結合をもつ化合物の高配位化の各反応を試みることで、高配位典型元素間結合を含む化合物の合成を試みた。

4. 研究成果

(1) 5配位ケイ素-ホウ素間結合化合物の合成検討

合成方法として、(a) ケイ素化合物の還元により反応溶液中で発生させたケイ素ジアニオン種とホウ素化合物の反応、(b) ボリル銅試薬とルイス酸性の高いケイ素化合物の反応、(c) クロロシリカートとクロロボラートの還元的カップリング反応、(d) NHC またはホスフィンが配位したヨードボランの還元により調製した求核的ホウ素試薬とケイ素化合物の反応、(e) クロロシリカートとシリルボランの不均化反応を検討した。しかし、いずれの場合も5配位ケイ素-ホウ素結合をもつ化合物の合成には至らなかった。その原因の一つとして、反応基質として用いたケイ素化合物の中心にあるケイ素原子周りが立体的に混み合うことでの立体混雑の可能性が考えられた。そこで、ケイ素よりも原子半径とLewis酸性が大きく、元素の周期表で同じ14族に位置する高周期元素のゲルマニウム化合物を用いて同様の検討をおこなった。しかし、その場合も5配位ゲルマニウム-ホウ素間結合化合物は得られず、目的化合物の合成の困難さが再確認された。

(2) 5配位ケイ素-リン間結合化合物の合成検討

超原子価状態を安定化する二座配位子をもつアニオン性超原子価4配位リン化合物を調製し、それを求核剤として用いて、次の合成方法を検討した。(a) 求電子性の高い中性4配位ケイ素化

合物に対する求核付加反応、(b)アニオン性 5 配位フルオロシリカートに対する求核付加反応、(c)クロロシランに対する求核置換反応、(d)ヒドリドアクセプター共存下でのヒドロシランとの反応である。しかし、求核付加反応が進行しないか、反応が進行しても生成物を同定することができず、リン-ケイ素結合の形成を示唆する結果が得られなかった。

次に、初めからリン-ケイ素結合をもつシリルホスフィンを前駆体として合成し、その高配位化を試みた。ケイ素原子のフッ素化、リン原子のフッ素化、リン原子の酸化に引き続き高配位化を行い、目的とする高配位リン-ケイ素結合化合物の合成を試みた。生成物の構造を各種 NMR スペクトルから分析したところ、いずれの場合もリン-ケイ素結合をもつ生成物は得られず、ケイ素原子ないしリン原子を高配位状態に変換することが出来なかった。リン-ケイ素結合の結合エネルギーが小さいために、反応条件においてリン-ケイ素結合の開裂が優先して起こったことが原因であると考えられる。

(3) 5 配位 14 族元素-硫黄間結合化合物の合成

電気陰性度が比較的大きな元素として硫黄を選択して、5 配位ケイ素-硫黄結合をもつ化合物の合成を行った。ルイス酸性の高いケイ素化合物に対してチオラートアニオンを作用させることにより、ケイ素-硫黄結合を有する 5 配位シリカートを作成した。同様に、ケイ素と同族の 14 族元素であるゲルマニウムについても同様の反応を行い、硫黄置換 5 配位ゲルマナートを安定な化合物として合成できた。合成時に、14 族元素原子上にヒドロキシ基をもつシリカートないしゲルマナートが副生した。硫黄置換シリカートの合成において、硫黄求核試薬の種類によって収率が異なり、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硫黄置換シリカートが得られた。従来の硫黄原子置換 5 配位 14 族元素化合物の多くは硫黄原子が二座配位子や三座配位子に組み込まれているが、本研究で合成した化合物では硫黄原子が単座配位子として 14 族原子に結合していることが特徴である。硫黄置換ゲルマナートについて、X 線結晶構造解析および NMR スペクトルにより、その構造を明らかにした。結晶状態においてゲルマニウム原子は歪んだ三方両錐構造をとり、硫黄原子はエクアトリアル位を占めていた。ゲルマニウム-硫黄間結合長は共有結合の和とほぼ同じであった。硫黄原子とその置換基の炭素原子間の結合はゲルマニウム-酸素結合と重なる配座をとっていた。リチウム塩ではリチウムが硫黄および酸素と相互作用していたため、その相互作用による影響で配座が変化した可能性が考えられた。そこで、相互作用を起こさないと考えられるテトラブチルアンモニウム塩をカチオン交換反応によって合成し、X 線結晶構造解析をおこなった。予期したようにカチオンとアニオン間での相互作用は見られなかったが、ゲルマニウムおよび硫黄原子周りの構造は変化がなかった。そのため、ゲルマニウム-硫黄間結合に関する重なり配座はアニオン-カチオン間の相互作用に起因する結果ではないことが示唆された。

(4) 5 配位 14 族元素-硫黄間結合化合物の反応

5 配位ケイ素-硫黄結合化合物およびゲルマニウム-硫黄間結合化合物のそれぞれについて、DFT 計算によって分子軌道の様子を明らかにしたところ、いずれの場合も HOMO は硫黄原子の孤立電子対の寄与が大きいことが明らかとなった。そこで、硫黄原子の高配位化により 5 配位 14 族元素と 4 配位硫黄原子が結合した化合物の合成を試みた。各種試薬による硫黄原子の酸化、アルキル化、フッ素化を試みたが、いずれの場合も高配位化の代わりに 14 族元素-硫黄間結合の切断が進行した。アルキル化剤との反応では、14 族元素-硫黄間結合の切断を伴って、硫黄原子上がアルキル化されたスルフィドが生成した。ケイ素-硫黄間結合を有する 5 配位シリカートの安定性を調べたところ、熱的には安定な化合物であったが、水に対して極めて不安定であり、容易に加水分解が進行した。この加水分解に対する不安定性が、ケイ素-硫黄間結合を保持したまま硫黄原子の高配位化を行うことが困難である一因であると考えられた。一方、5 配位ゲルマニウム-硫黄結合をもつ化合物は水に対してある程度安定であった。ケイ素とゲルマニウムの酸素に対する親和性の違いを反映して、水に対する安定性に差が見られる結果となった。各種試薬との反応においてゲルマニウム-硫黄間の結合切断が進行したことから、硫黄が求電子試薬と反応すると 14 族元素-硫黄間結合が弱まり、結合が容易に開裂したものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Naokazu Kano, Shunsaku Yabuki, Tatsuya Morofuji
2. 発表標題 Synthesis and Structure of an Anionic Pentacoordinated Silicon-Sulfur Bonded Compound and Its Germanium Analogue
3. 学会等名 19th International Symposium on Silicon Chemistry 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Yabuki, T. Morofuji, N. Kano
2. 発表標題 Synthesis and Structure of an Anionic Pentacoordinated Germanium-Sulfur Bonded Compound
3. 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 狩野直和
2. 発表標題 高配位状態にある典型元素間の結合の構築
3. 学会等名 大阪府立大学有機化学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yabuki, T. Morofuji, N. Kano
2. 発表標題 Synthesis, Structure and Reactions of Anionic Pentacoordinated Group 14 Element-Sulfur Bonded Compounds
3. 学会等名 5th NCTU-Gakushuin Student Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢吹峻作、諸藤達也、狩野直和
2. 発表標題 アニオン性5配位14族元素 - 硫黄結合化合物の合成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naokazu Kano, Nathan J. O'Brien
2. 発表標題 Synthesis and Structure of a Phosphinoboronate Ester Bearing a Fused Ring Framework
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naokazu Kano
2. 発表標題 Fluorescent Azobenzenes Bearing Bis(pentafluorophenyl)boryl Groups
3. 学会等名 4th NCTU-Gakushuin Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 狩野直和
2. 発表標題 高配位状態にある典型元素間の結合の構築
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------