

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

学習院大学 狩野直和

現在の有機化学は官能基を活用することで発展した学問である。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、その数は一般に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やすことができれば、自然界には存在しなかった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から出る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や5配位リン-4配位ホウ素間結合をもつ化合物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てきた知見を活用することで、構成原子がいずれも高配位状態にある典型元素間結合の形成と、官能基としての性質の解明を目指して研究を行った。

5配位ケイ素が4配位ホウ素または5配位リンと結合を有する化合物の合成を試みたが、リ現在までに成功していない。一方、5配位ケイ素-2配位硫黄間結合をもつ化合物は、室温で安定な化合物として得ることができた。更に高周期の5配位ゲルマニウム-2配位硫黄間結合をもつ化合物も同様に合成できた。前者は湿気により容易に加水分解したが、後者は水に対して安定であり、X線結晶構造解析により結晶構造を明らかにすることができた。得られた5配位14族元素-硫黄間結合をもつ化合物の酸化、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14族元素-硫黄間結合の切断が進行した。これらの結果から、目的化合物の熱的不安定性が示唆された。次に、アニオン性4配位リン化合物とアルミニウム試薬との反応により、5配位リン-4配位アルミニウム間結合をもつ化合物の合成を試みた。しかし、リン-アルミニウム間結合は生成せず、結合形成の代わりにアルミニウム試薬の置換基がリン原子上へと移動し、リンとアルミニウムを含む大環状化合物が生成したことがわかった。水素化アルミニウムを用いた場合にも同様の反応性が見出された。リン-アルミニウム間結合化合物が反応中間体として生成している可能性はあるものの、そうであるならばリン-アルミニウム間結合は安定に存在せず、官能基として更なる反応が進行することを意味する。一方、水素化アルミニウムの当量を変化させて反応させると、3配位リン-4配位アルミニウム間結合をもつアルミニウムヒドライド化合物が生成した。生成物はケトンやアルデヒドは還元しなかったものの、イミンを還元することができた。このように弱いながらもヒドライド還元特性を有することがわかった。

【参考文献】

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