



高配位状態にある典型元素間の結合の構築

有機化学およびその関連分野

研究者所属・職名 : 理学部・教授

ふりがな かのう なおかず

氏名 : 狩野 直和

主な採択課題 :

- [新学術領域研究\(研究領域提案型\)「高配位典型元素間結合の構築に基づく配位アシンメトリー機能分子の創成」\(2019-2020\)](#)
- [挑戦的萌芽研究「超原子価状態の活用による水素含有率の高い水素貯蔵材料の開発」\(2016-2018\)](#)

分野 : 有機元素化学

キーワード : リン、ホウ素、結合、縮合環化合物、超原子価化合物

課題

● なぜこの研究をおこなったのか？ (研究の背景・目的)

有機化合物の性質は官能基・特性基によって特徴付けられるため、既存の官能基を形成する第二周期元素を別の典型元素に置き換えることで新たな官能基や結合を創出する研究が行われてきた。第二周期元素と比べて、第三周期以降の元素では高配位状態や超原子価状態を比較的とりやすいが、高配位原子同士の結合の構築は困難であった。本研究では、高配位状態にある異種元素間の結合を構築し、その特性を見出すことを目的とした(図1)。

● 研究するにあたっての苦労や工夫 (研究の手法)

通常の配位状態にある原子同士の結合とは違い、高配位状態にある原子同士の結合を形成すると各原子の置換基間の立体反発が生じて、置換基の脱離がおこるとともに結合の形成が困難となる。そのため、高配位状態を安定化するための分子設計と、結合を形成するための合成手法の開発が求められる。本研究では結合を形成する両方の原子に電子求引性配位子を導入し、結合形成を最終段階におこなうことで、高配位典型元素同士の結合をもつ化合物を合成した。

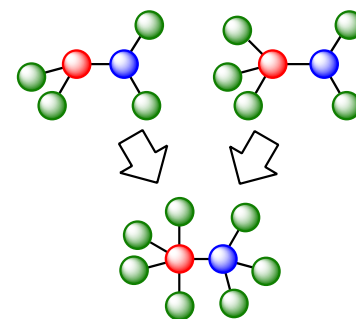


図1 異種元素間結合における配位数の増大のイメージ図



高配位状態にある典型元素間の結合の構築

有機化学およびその関連分野

研究成果

●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

5配位状態のリン原子と4配位状態のホウ素原子が結合した初めての安定な化合物を合成した(図2)。配位子・置換基の違いに応じてリン-ホウ素間結合化合物の安定性は異なり、適切な配位子の選択が重要であった。ホウ素の配位数を低減させると、ヒドロホウ素化反応の試薬として利用できた。また、スピロ環構造をもつ5配位リン-3配位ホウ素間結合化合物の転位反応によって二重環拡大がおり、リンとホウ素を橋頭位にもつ縮合環化合物を容易に合成できることを見出した。さらに脱水素化をおこなうことで、縮合環骨格をもつリン置換ボロン酸エステルを合成できた(図3)。リン置換ボロン酸エステルのリン-ホウ素間結合長は短く、縮合環の橋頭位にリンとホウ素の両原子をもつことによる環歪みが原因であることがわかった。この環歪みの解消と関係して、リン置換ボロン酸エステルのルイス酸性が高いことが明らかとなった。自然界の動物や植物には手足や花卉の数が通常よりも多い奇形が存在するが、化学結合においても、結合を形成する2原子に対して通常よりも多くの原子が結合した状態を人工的に創り出すことができた。

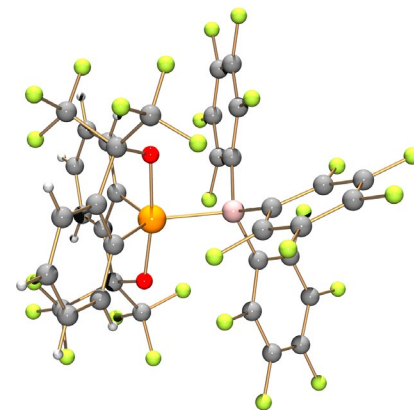


図2 5配位リン-4配位ホウ素間結合化合物の構造

今後の展望

●今後の展望・期待される効果

炭素の化学である有機化学と多元素を扱う無機化学の異分野融合による学術創成に向けて、他の典型元素でも高配位状態にある典型元素間の結合を形成することを目指す。高周期元素間の結合は一般的に切れやすいが、縮合環骨格内に固定する方法を見出したことから(図3)、安定性が向上した高周期元素間結合をもつ化合物の合成に展開できると期待される。

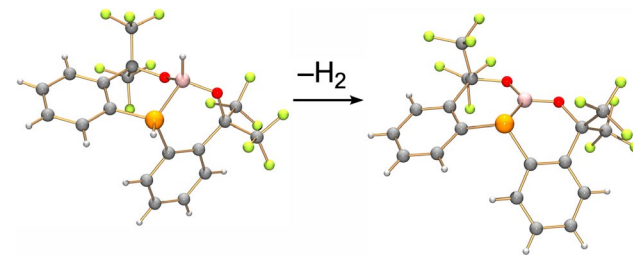


図3 リンとホウ素を橋頭位に有する縮合環化合物