

論文審査の結果の要旨

氏名 佐瀬 祥平

本論文は4章からなり、第1章は序論、第2章は5配位カルコゲナホスフィランの合成と構造、第3章は5配位カルコゲナホスフィランの反応、第4章は5配位リン原子と二つの炭素からなる3員環化合物の合成、構造および反応について述べている。

第1章では、3員環化合物の一般的な性質を示し、リン原子を含む3員環化合物についてこれまでに得られている知見について説明している。さらに、5配位リン原子を含む化合物の特徴を述べている。本論文では、これまでにほとんど合成例がなく、高度に分極し p 性の高い結合を有すると予想され、興味深い化合物であると考えられる5配位リン原子を含む3員環化合物の合成、構造および反応性を検討し、その性質を明らかにするという研究目的が述べられている。

第2章では、硫黄、セレンを3員環内に含む5配位カルコゲナホスフィランの合成、構造について述べている。カルコゲナホスフィランの合成は、Martin リガンドを有するリンイリドと単体カルコゲンとの反応により行い、それぞれ X 線構造解析により結晶構造を明らかにし、リン-カルコゲン間が十分な相互作用を持つことを示している。また、いくつかのモデル系に対して密度汎関数法による理論計算を行うことにより、3員環の構造が5配位リン原子周りのリガンドによらないことを明らかにしている。固体および溶液中の NMR 実験から、両相における構造がほぼ同じであり、溶液中でもリン-カルコゲン間が十分な相互作用を持つことを見出している。さらに、カルコゲナホスフィランは分極したリン-カルコゲン結合を持ち、溶液中では、負に帯電したカルコゲン原子と溶媒との相互作用が重要であるという興味深い知見を得ている。

第3章では、5配位カルコゲナホスフィランの反応について述べている。求電子試剤であるメチルトリフラートとの反応では、カルコゲンがメチル化された化合物が得られ、反応性からも負に帯電したカルコゲン原子が存在することを明らかにしている。また、各種プロトン源との反応から、3員環に含まれるカルコゲン原子によって、溶液中の挙動が異なることを見出している。すなわち、セレナホスフィランは溶液中リンイリドとセレンとの平衡が支配的であるのに対し、チアホスフィランはそのような平衡の寄与はなく硫黄上がプロトン化されて生ずるホスホニウム塩との平衡の寄与が支配的であることを示している。また、セレナホスフィランはトリフェニルホスフィンにより室温で容易に脱セレン化されるのに対し、チアホスフィランは同様の条件では脱硫反応は全く進行せず、求核性の高いトリブチルホスフィンとも反応せず、カルコゲンの種類によりホスフィンに対する反応性も大きく異なることを見出している。

第4章では、5配位リン原子と二つの炭素原子からなる3員環化合物の合成、構造および反応について述べている。3員環内に炭素-炭素二重結合を含む5配位ホスフィレンは、3配位ホスフィレンと o-クロラニルとの反応で合成している。なお、飽和な3員環を有する5配位ホスフィランについても5配位ホスフィレンと同様の手法を用いて合成検討を行ったが、合成には至っていない。

5配位ホスフィレンについては X 線構造解析を行うことにより、リン原子周りが非常に歪んだ正方錐

構造を有していることを示している。また、3配位、4配位ホスフィレンの3員環内の構造パラメータとの比較から、5配位ホスフィレンの3員環内において、アピカル結合の反結合性軌道と炭素-炭素二重結合の π 軌道との間の相互作用、すなわち $\sigma^*-\pi$ interaction による非局在化が存在することを提唱している。また各種 NMR 実験より、5配位ホスフィレンが溶液中でも正方錐構造をとっていることを示し、リンと3員環をなす炭素との結合定数の値から、それらのなす結合が高い p 性を有していることを見出している。5配位ホスフィレンの反応性については、熱分解反応およびプロトン源との反応の結果より、3員環の炭素上の置換基によりその挙動が大きく変化することを見出している。さらに、通常の炭素-炭素二重結合と容易に反応することが知られている 1,3-ジエンおよびボランとの反応は全く進行しないことから、5配位ホスフィレンの3員環内の炭素-炭素二重結合は化学的に不活性であることを示し、 $\sigma^*-\pi$ interaction の存在を裏付ける結果を得ている。

以上、硫黄、セレンを含む5配位カルコゲナホスフィランの合成に成功し、そのリン-カルコゲン結合が高度に分極しており、負に帯電したカルコゲン原子と溶媒との間に相互作用が存在するという興味深い性質を明らかにしている。また各種試剤との反応を行うことにより、3員環内に含まれる元素により溶液中の挙動が大きく変化することを示している。さらに、5配位ホスフィレンの合成に成功し、その構造、反応性から3員環内において非局在化が存在することを示している。これらの成果は、高配位典型元素の化学という観点のみならず、特に前者においては、結合の分極が溶媒の電子受容能に依存するというこれまでの高歪み化合物にはない性質を見出したという点で意義深い。

なお、本論文は川島隆幸・狩野直和との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析および検証を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。