

博士論文

Synthesis, Properties, and Reactivity of Two-Coordinate  
Phosphorus, Antimony, and Bismuth-Centered Radicals

(二配位リン、アンチモン、ビスマス中心ラジカル  
の合成、性質、および反応性)

平川 文弥

平成26年

## Contents

	Page
General Introduction	1
Chapter 1. A Stable Dialkylphosphinyl Radical	11
Chapter 2. Two-coordinate Group-10 Element Complexes with Two Dialkylphosphinyl Ligands	53
Chapter 3. Reactions of a Stable Dialkylphosphinyl Radical	147
Chapter 4. Synthesis, Structure, and Properties of Bulky Trialkylphosphines	337
Chapter 5. Persistent Antimony- and Bismuth-Centered Radicals in Solution	409

## 【序章】

中性二配位 15 族元素中心ラジカルは 15 族元素中心に不対電子と非共有電子対の二つの反応点を有する二官能性化学種であり、15 族元素化学における重要な反応中間体の 1 つである(チャート 1)。これらは、15 族元素化合物の光分解や熱分解により発生し、高分子合成や 15 族元素化合物の合成に応用されてきた。しかし、そのラジカル自体に関する研究は少なくその性質は未開拓であった。当研究グループでは嵩高い二座アルキル基である 1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)butane-1,4-diyl 基 (以下  $R^{H_2}$  基)を開発し、この置換基が高周期 14 族二価化学種  $R^{H_2}E$ : ( $E = Si, Ge, Sn$ )の安定化に有効であることを見出している (チャート 2)。この  $R^{H_2}$  基は中性二配位 15 族元素中心ラジカルの安定化に対しても有効であると筆者は考えた。

チャート 1

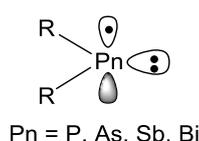
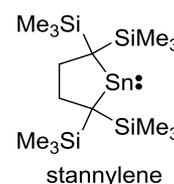
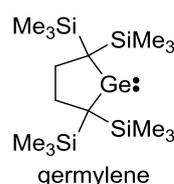
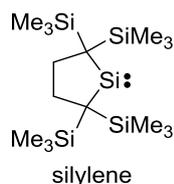
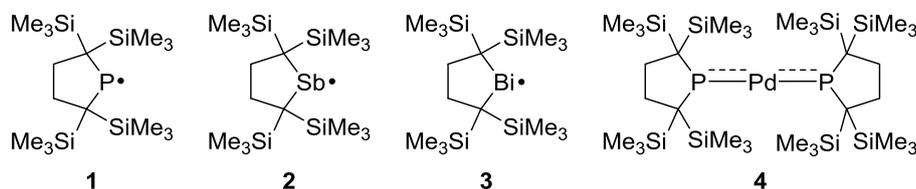


チャート 2



本論文では、この  $R^{H_2}$  基を導入することで中性二配位 15 族元素中心ラジカルを合成し、その構造、性質、反応に関する研究を行った(チャート 3)。第 1 章では安定ジアルキルホスフィニルラジカル **1** を合成し、その構造や性質を明らかにした。第 2 章では、2 つのホスフィニルラジカルを有する 10 族遷移金属錯体の合成に成功し、その配位様式について検討した。第 3 章ではホスフィニルラジカル **1** の反応を検討した。第 4 章では、 $R^{H_2}$  基を導入した嵩高いトリアルキルホスフィン合成し、その構造や電子状態を明らかにした。第 5 章では、 $R^{H_2}$  基を導入したジスチビンおよびジビスムチンを合成し、溶液中スチビニルラジカル **2** およびビスムチニルラジカル **3** との解離平衡を分光学的に明らかにした。

チャート 3

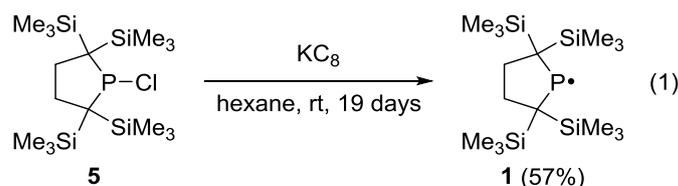


## 【第 1 章】 安定ジアルキルホスフィニルラジカル

近年適切な置換基による速度論的および熱力学的安定化をほどこした長寿命および安定ホスフィニルラジカルが報告されている。しかし、置換基による電子的摂動が小さくホスフィニルラジカル固有の性質を明らかにするのに適した安定ジアルキルホスフィニルラジカルの単離例はこれまでなかった。本章では、 $R^{H_2}$  基を導入した **1** を安定ジアルキルホスフィニルラジカルとして合成することに初めて成功し、その性質を明らかにした。

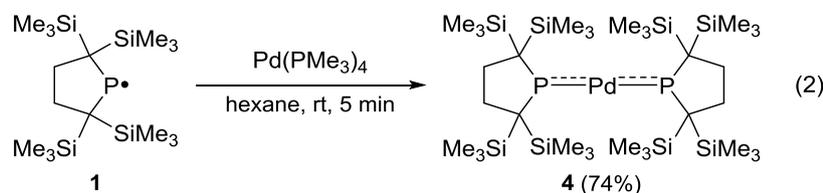
$R^{H_2}$  基を導入したクロロホスフィン **6** からの脱ハロゲン化反応によってホスフィニルラジカル **1** を黄色結晶として収率 57% で合成した(式 1)。X 線結晶構造解析で得られた、**1** のリン原子間の最近接距離は 6.9414(5) Å と 2 つのリン原子のファンデルワールス半径の和より大きいことから結晶中 **1** は単量体として存在することが確認された。EPR スペクトルのパラメーターおよび理論計算から、**1** の不対電子はリン上にほぼ局在化していることを明らかにした。紫外可視吸収スペクトルにおいて、単離した **1** は 3-メチルペンタン中 445 nm に非共有電子対の収容された軌道  $n(P)$  から不対電子の収容された  $3p$  軌道への HOMO→SOMO 遷移に由来する

吸収帯を示した。これは、ホスフィニルラジカルの吸収スペクトルの測定と吸収帯の帰属を行った初めての例である。



### 【第2章】2つのホスフィニルラジカルを有する10族遷移金属錯体

ホスフィニルラジカルは、二配位リン中心にラジカルとルイス塩基として反応する部位を持つため、ラジカル部位は $\pi$ 供与/受容性、ルイス塩基部位は $\sigma$ 供与性といった遷移金属への配位能があると考えられる。これまでにホスフィニルラジカル遷移金属錯体は数例報告されているが、1つの遷移金属上に2つ以上のホスフィニルラジカルが配位した錯体はこれまでなかった。本章では、ラジカル**1**を用いることで2つのホスフィニルラジカルを有する10族遷移金属錯体の合成に成功し、その特異な性質を明らかにした。ホスフィニルラジカル**1**と0.5当量の $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ との反応によってビス(ホスフィニル)パラジウム**4**を青色結晶として収率74%で合成した(式2)。錯体**4**はEPRシグナルを示さず、重ベンゼン中、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMRスペクトルにおいてリン核のシグナルが錯体**4**で低磁場の244.7 ppmに観測された。X線結晶構造解析の結果、錯体**4**はP-Pd-P部位が直線構造であり、P-Pd間の結合長は2.1885(10) Å、2.1869(10) Åで通常の二配位ホスフィンパラジウム錯体の結合長(2.29 Å)より短縮していた。これらの結果と理論計算より、**4**のP-Pd-P間にはリン上の非共有電子対のパラジウムへの $\sigma$ 供与に加え、不對電子が収容されたリン上の3p軌道とパラジウムの5p、4d軌道との間に $\pi$ 型の相互作用が存在することが分かった。また、ホスフィニルラジカルの配位子としての性質を理論計算より検討したところ、トリメチルホスフィンに比べてラジカル**1**は、 $\sigma$ 供与性は弱く、 $\pi$ 受容性が強い配位子であることを明らかにした。

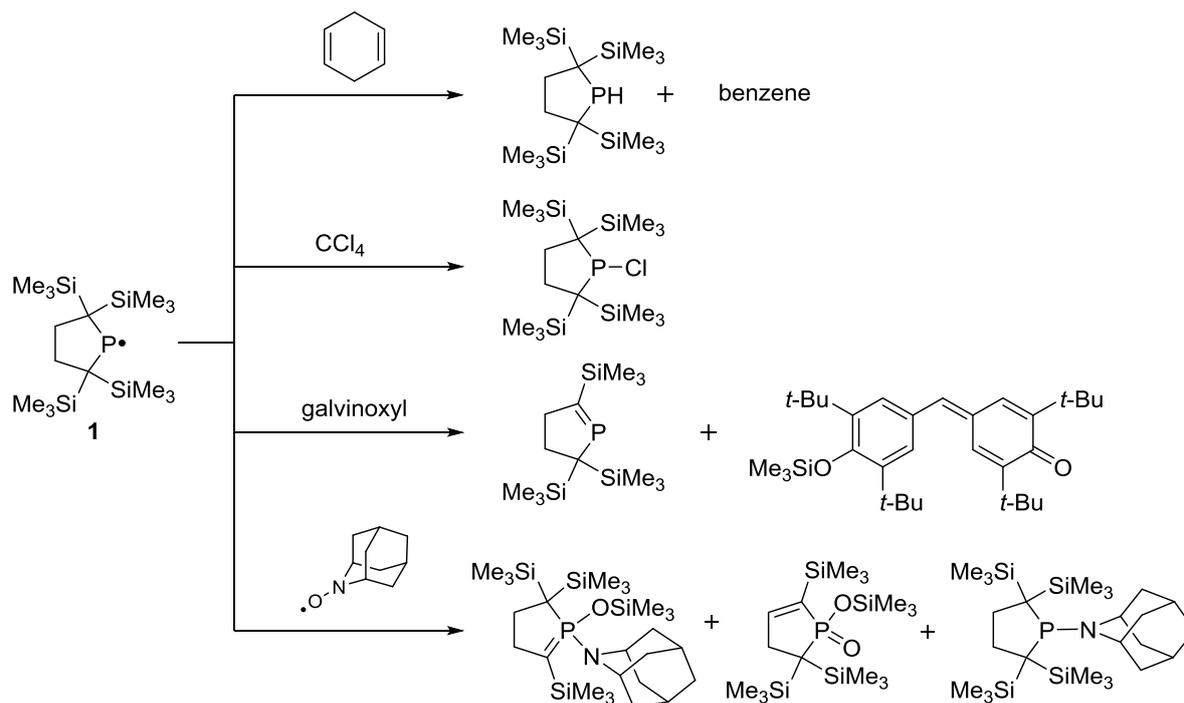


### 【第3章】安定ジアルキルホスフィニルラジカルの反応

これまでに、短寿命なホスフィニルラジカルを用いることで種々の反応が報告されているが、短寿命ホスフィニルラジカルの発生法は一般に熱や光といった激しい条件が必要であり、反応条件に制限があった。安定ホスフィニルラジカルを用いることでこの制限を解決でき様々な試薬と反応が可能になると考えられる。本章では、第1章で合成した安定ジアルキルホスフィニルラジカルを用いることでホスフィニルラジカルの反応性を明らかにした。

安定ジアルキルホスフィニルラジカル**1**と種々の試薬との反応を検討した結果、スキーム1のように、水素原子引き抜き反応、クロスラジカルカップリングおよびシリル転位といった反応性をラジカル**1**が示すことを明らかにした。

スキーム 1



#### 【第4章】 嵩高いトリアルキルホスフィンの合成、構造、および性質

嵩高いアルキル基を導入したホスフィンは、アルキル基の電子供与性とリン周りの平面化によって HOMO の準位が上昇するため、遷移金属触媒の配位子として重要である。しかし、アルキル基の嵩高さがリン中心に与える影響を系統的に研究した例はこれまでなかった。本章では、R<sup>H</sup><sub>2</sub> 基を導入した嵩高いトリアルキルホスフィンを合成し、その電気化学的性質を明らかにした。

R<sup>H</sup><sub>2</sub> 基を導入した種々の嵩高いトリアルキルホスフィンを合成した。導入した置換基の嵩高さがリン中心に与える影響をサイクリックボタンメトリーおよび理論計算から系統的に明らかにした。

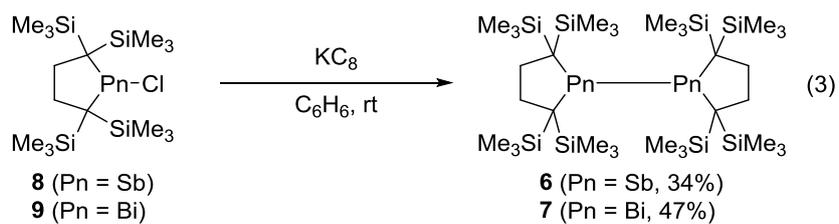
#### 【第5章】長寿命なアンチモンおよびビスマス中心ラジカル

中性二配位のアンチモンおよびビスマス中心ラジカルであるスチビニルラジカル R<sub>2</sub>Sb•およびビスムチニルラジカル R<sub>2</sub>Bi•は、これらの元素化合物における重要な反応中間体と考えられている。しかし、これらのラジカル種の観測は極低温希ガスマトリックス中、IR により行われているのみで、溶液中の観測例はなかった。本章では、R<sup>H</sup><sub>2</sub> 基を導入したジスチビン 6 およびジビスムチン 7 を合成し、これら化合物が溶液中スチビニルラジカル 2 およびビスムチニルラジカル 3 と解離平衡にあることを分光学的に明らかにした。

化合物 6 および 7 を R<sup>H</sup><sub>2</sub> 基を導入したクロロ体 8 および 9 の脱ハロゲン反応によって収率 34%と 47%で合成した(式 3)。ジスチビン 6 の Sb-Sb 結合長は 3.0298(3) Å、ジビスムチン 7 の Bi-Bi 結合長は 3.1821(3) Å であり、これまで報告されている Sb-Sb 結合長(2.8 Å)、Bi-Bi 結合長(3.0-3.1 Å)に比べ著しく伸長していた。

ジスチビン 6 とジビスムチン 7 の溶液の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは温度に依存した常磁性シフトしたシグナルを示し、これはスキーム 2 に示した解離平衡に由来することを明らかにした。Evans 法を用いることで、その解離平衡の熱力学的パラメーターの算出に成功した。紫外可視吸収スペクトルにおいて、ジスチビン 6 およびジビスムチン 7 は 3-メチルペンタン中 497 nm および 543 nm にラジカル 2 および 3 の非共有電子対の収容された軌道から対電子の収容された 5p および 6p 軌道への HOMO→SOMO 遷移に由来する吸収帯を示し

た。これは、スチビニルラジカルおよびビスムチニルラジカルの電子遷移の観測と帰属した初めての例である。



スキーム 2.

