

o-クロラニル付加による五配位プニクトゲン化合物の合成および会合挙動

(京工繊大院工芸) ○安井 智紀・稲葉 凌斗・千代 茜絵・井本 裕顕・中 建介

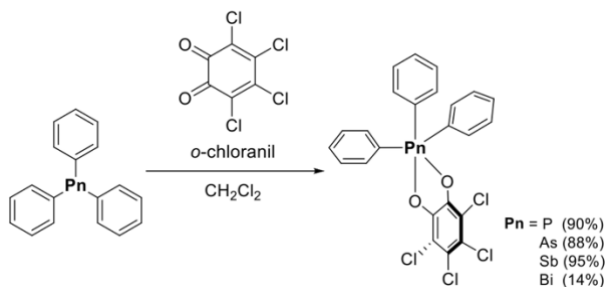
Synthesis and Binding Behaviour of Tetrachlorocatecholates of Penta-Coordinated Pnictogen Compounds (*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*)

○Tomoki Yasui, Ryoto Inaba, Akane Chishiro, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Lewis acidity of tetrachlorocatecholates of phosphorus and antimony compounds has been actively researched in recent years. On the other hand, there have been few reports of tetrachlorocatecholates of arsenic and bismuth compounds. In this research, we synthesized tetrachlorocatecholates of triphenylpnictogens. Furthermore, we examined their Lewis acidities and stabilities experimentally and computationally.

Keywords : σ hole; Lewis acid; hypercoordinated compound

15 族元素化合物はプニクトゲン原子上に σ ホールを介してプニクトゲン結合と呼ばれる非共有結合を形成することが最近明らかになり、注目を浴びている¹⁾。この σ ホールは正電荷を帯びた局所的な領域で、ルイス酸性との関係性が指摘されているが、依然としてその詳細は不明である²⁾。構造や置換基による σ ホールへの影響を明らかにするために、*o*-クロラニルを付加した五配位リン化合物やアンチモン化合物が盛んに研究されてきた^{1),3)}。しかし、*o*-クロラニルを付加した同族の五配位ヒ素化合物⁴⁾やビスマス化合物に関する研究例はほとんど報告されていないため、元素による σ ホールへの影響は未解明である。そこで本研究では、トリフェニルプニクトゲンのクロラニル付加体をそれぞれ合成した (Scheme 1)。さらに、トリエチルホスフィンオキシドとの会合挙動を調査するために ³¹P NMR 滴定 (Figure 1) を行い、元素によるルイス酸性の違いを DFT 計算によって考察した。



Scheme 1. Synthesis of triphenylpnictogen(V)

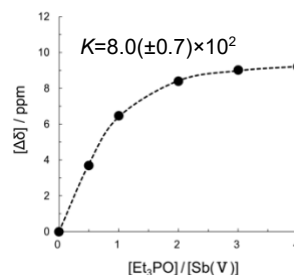


Figure 1. ³¹P NMR titration of Et₃PO with Sb(V)

- 1) M. Yang, D. Tofan, C.-H. Chen, K. M. Jack, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13868-13872.
- 2) S. Benz, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5408-5412.
- 3) N. Asok, J. R. Gaffen, E. Pradhan, T. Zeng, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 2243-2252.
- 4) A. Chishiro, I. Akioka, A. Sumida, K. Oka, N. Tohnai, T. Yumura, H. Imoto, K. Naka, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 13716-13724.