



Title	Studies on Synthesis and Reactivity of Phosphine Imides Functionalized by Carbene-Borane Adducts or Carbenes
Author(s)	長井, 駿
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/101631
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (長 井 駿)	
論文題名	Studies on Synthesis and Reactivity of Phosphine Imides Functionalized by Carbene-Borane Adducts or Carbenes (カルベン-ボラン付加体およびカルベンが置換したホスフィンイミドの合成と反応性に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>電子的・構造的特性の精密制御に基づく新規化合物の創成やその応用は有機化学において重要である。例えば、ホスフィンイミド ($R_3P=N-R'$) とボラン (BR''_3) は、それぞれの特異な電子特性と分子構造から有機合成や材料科学、触媒化学において必要不可欠な役割を担ってきた。ホスフィンイミドはP原子とN原子の間に二重結合を有するホスホラスイリドの窒素類縁体である。1919年にStaudingerとMeyerによって初めて合成されて以来、様々な有機合成に利用されてきた。ホスフィンイミドの反応性を制御する上で、N原子上の置換基の選択が重要となる。B原子は空のp軌道に由来する高いルイス酸性を有しているため、ホスフィンイミドとボランの2つの化学種を組み合わせることで、従来の分子設計では得られなかった新たな反応性や構造的特性が発現する可能性が期待される。これまで環状/非環状N-ボリルホスフィンイミド ($R''_2B=N=PR_3$) の合成やホスフィンイミドとボラン (BR''_3) からなる付加体 ($R_3P=N(R')-BR''_3$) の合成は幅広く研究されているが、ホスフィンイミドのN原子上にボランを導入したN-ボラン置換ホスフィンイミドの合成や反応性に関する研究は未だ報告された例がない。以上の背景のもと、本論文ではホスフィンイミドとボランの融合による新規化合物の創成とそれに基づく化学反応の新たな可能性を探索するために、ホスフィンイミドの窒素原子上にボランを導入したN-ボラン置換環状ホスフィンイミド (N-borane-substituted cyclic phosphine imide; BCPI) の設計と合成を目指した。続いて、BCPIがジアミノカルベンとボラン付加体からなる極限構造を含むことに着目し、N原子上の置換基をB原子以外にすることで、ホスフィンイミドが直接置換した新規N-ヘテロ環状カルベン (NHC) が合成できると着想し、イミダゾリリデン環のN原子上にホスフィンイミドを導入したN-ヘテロ環状カルベンであるN-phosphine imide-substituted imidazolylidene (PimIm) の設計と合成を目指した。</p> <p>まず、N-ボラン置換環状ホスフィンイミド (BCPI) の合成について調べた。またCatBCIとBCPIの反応を検討し、BCPIに配位したクロロボラン中のB-Cl結合が自発的に不均一開裂することを確認した。このプロセスは、ルイス酸によって促進されるクロロボランからボレニウム種を生成する際の重要なステップであることが示唆された。</p> <p>次にλ^5-オキサザホスフェタン種がCO_2やイソシアネートを基質とするaza-Wittig反応における重要な中間体であることを検討した。本研究ではBCPIを用い、CO_2とイソシアネートとの形式的な[2+2]環化付加反応により生成するλ^5-オキサザホスフェタンを単離し、その構造および特性を詳細に評価した。さらに単離したλ^5-オキサザホスフェタンからの開環反応を検討した結果、イミダゾール置換-9-ボラフルオレンの二量体とともに、CO_2由来のイソシアネートまたはTs-NCO由来のカルボジイミドが生成されることを確認した。</p> <p>最後にPimImの合成法や電子的・構造的特性について検討した。本反応はホスフィンイミドイル基上の置換基として電子求引基や電子供与基だけでなく、エナンチオピュアな置換基やアミノ酸誘導体部位の導入も可能であった。特に、ホスフィンイミドイル基の回転がカルベン炭素周辺の空間的環境を大きく変化させることが理論計算と結晶構造解析により示された。</p> <p>以上のように、本論文はホスフィンイミド化学種の構造を多様化し、その機能を革新的に拡張させるものである。これらの研究結果は、これまで報告にない特異な性質を有するホスフィンイミド化学種の開発を可能にし、応用可能性を飛躍的に広げる基盤を確立した点で、当該分野に対する波及効果が極めて大きいと考えられる。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (長 井 駿)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	准教授	星本 陽一
	副 査	教授	芝田 育也
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	劔 隼人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	鳶巣 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	家 裕隆

論文審査の結果の要旨

本論文では、学位申請者がホスフィンイミドの窒素原子上にボランを導入した*N*-ボラン置換環状ホスフィンイミド (*N*-borane-substituted cyclic phosphine imide; BCPI) の合成と、それに基づく新たな化学反応の探索に取り組んでいる。さらに、窒素原子上の置換基をホウ素原子以外に変更することで、ホスフィンイミドが直接置換した新規*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) が合成可能であると着想し、イミダゾリリデン環の窒素原子上にホスフィンイミドを導入した*N*-ヘテロ環状カルベンである*N*-phosphine imide-substituted imidazolylidene (PimIm) の設計と合成を達成している。

第一章では、*N*-ボラン置換環状ホスフィンイミド (BCPI) を合成し、クロロカテコールボラン (CatBCl) の変換反応を見出している。実験およびDFT計算の結果、BCPIに配位したクロロボラン中のB-Cl結合が自発的に不均一開裂することを明らかにしている。このプロセスは、ルイス酸によって促進されるクロロボランからボレニウム種を生成する際の重要なステップであることを示唆している。

第二章では、 λ^5 -オキサザホスフェタン種がCO₂やイソシアネートを基質とするaza-Wittig反応における鍵中間体であることを明らかにしている。本研究ではBCPIを用い、CO₂とイソシアネートとの形式的な[2+2]環化付加反応によって λ^5 -オキサザホスフェタンを単離し、その構造および特性を詳細に評価している。さらに単離した λ^5 -オキサザホスフェタンの開環反応を検討した結果、イミダゾール置換-9-ボラフルオレンの二量体とともに、CO₂由来のイソシアネートまたはTs-NCO由来のカルボジイミドが生成されることを確認している。

第三章では、*N*-phosphine imide-substituted imidazolylidene (PimIm) の合成法および電子的・構造的特性を明らかにしている。本反応では、ホスフィンイミドイル基上の置換基として電子求引基や電子供与基に加え、不斉置換基やアミノ酸誘導体部位の導入も可能である。特に、理論計算と結晶構造解析により、ホスフィンイミドイル基の回転がカルベン炭素周辺の空間的環境を大きく変化させることを示している。

以上のように、本論文はホスフィンイミド化学種の構造を多様化し、その機能を革新的に拡張する意義深い研究である。本研究で得られた知見は、これまで報告のない特異な性質を持つホスフィンイミド化学種の開発を可能にし、その応用可能性を飛躍的に広げる基盤を確立した点で、当該分野に対する波及効果が極めて大きいと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。