

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550067
 研究課題名（和文） 金属への配位により誘起された不斉リン中心の
 異常立体反転現象の解明
 研究課題名（英文） Elucidation of Unusual Phosphorus-Center-Inversion Phenomena
 Induced by Coordination to Metal
 研究代表者
 三吉 克彦(MIYOSHI KATSUHIKO)
 広島大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：60033924

研究成果の概要：リン配位子は、常温ではリン中心で立体反転を起こさない。しかしながら、申請者は、多座リン配位子が金属に配位する際に、常温でも3級ホスフィンが反転する極めて稀な例を見出した。この現象は、化学平衡により望みの異性体へ誘導する道を開くものとして重要である。リン中心が反転の遷移状態でsp²混成を取る際に金属イオンが配位できることが、反転障壁を減少させる原因であると推定された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：3級リン配位子、多座リン配位子、環状リン配位子、Ag⁺イオン、立体反転障壁、フェロセノホスフィン

1. 研究開始当初の背景

リンに不斉中心のある化合物は、均一系の不斉触媒の補助配位子として、ここ10数年来盛んに研究されてきた。このような不斉3級ホスフィンが、光学活性配位子として高い潜在能力をもつとされる理由は3つある。1) 後周期の遷移金属と比較的強い配位結合を形成するため、幅広い種類の金属錯体触媒に利用可能なこと。2) 不斉中心が金属に直接結合しており、金属上で基質の変換反応が行われる際に、配位子の不斉がより効率的に基質へ転写されると期待できること。3) 遊離の配位子が、リン中心で立体反転を起こしに

くいことである。同族の3級アミンと比較すると、1)と2)はアミンにも共通する特徴であるが、3)は、3級アミンには無い特徴である。3級アミンの反転障壁は5-10 kcal/molである。これに対しホスフィンでは30-38 kcal/molであり、後者は100℃以上に加熱して初めてラセミ化を起こす。これにより、3級ホスフィンを光学分割したり、光学純度を常温で保つことができ、光学活性な3級ホスフィンを用いた金属錯体触媒の合成を可能にしている。

しかしながら、最近申請者らは、常温でも3級ホスフィンが反転する極めて稀な例を

3例見出した。何れもリンの2座配位子であり、これらを、金属錯体フラグメントに配位させる際に、2座のうち一方のリン中心が立体反転を起こし、金属に配位する。

金属への配位によるリンの反転現象は、古くは E.P. Kyba(1977)らによって大環状3座ホスフィンの異性体混合物をキシレン中で還流することで金属配位に適した構造へ誘導している。また、比較的最近になって M. D. Fryzuk (1998)らが、やはり大環状 P_2N_2 配位子が、Al(III), Ga(III)に配位する際に4番目に配位するPが立体反転を起こしてこれらの金属に配位することを報告している。しかしながら、この反応でもやはり比較的高温まで反応溶液を加熱する必要があり、申請者らの見出したような室温での反転は未だ例が無い。

2. 研究の目的

室温におけるリンの立体反転現象は、次のような観点から興味深い。1) 室温で3級ホスフィンが反転したことを明確に報告した例は無く、この未知の現象の原因を明らかにする科学的意義は大きい。2) 光学活性ホスフィン、不斉触媒に多用されるので、リンが反転する機構が明らかになれば、配位子のラセミ化により触媒が不斉選択性を失うことを防ぐ手掛かりとなる。3) 室温においてリン中心の反転が誘起できれば、化学平衡により望みの異性体へ誘導する道が開ける。本研究では、既に見出したリン中心反転反応を糸口として、置換基効果や金属中心の効果を反応動力学的に調べることにより、反転の活性化エネルギーや反転機構の推定を行う。

3. 研究の方法

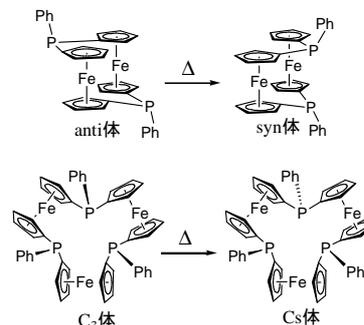
既に見出した、3例の立体反転現象のうち、環状フェロセノホスフィンの系は、リンの立体配置の違いによる異性体を全て単離可能なので、この系を中心に研究を進める。まず、環状2量体と3量体の各異性体の熱的安定性および相互変換の活性化エネルギーを実測する。また、単結晶X線解析により各異性体の構造的特徴を明らかにする。これらの情報を踏まえて、金属に配位するときの立体反転現象について調べる。一方、モデル化合物について理論計算を行い、反応メカニズムの定量的理解を深める。

4. 研究成果

$(-PPh-C_5H_4FeC_5H_4)_n$ ($n=2, 3$)を合成し、2量体 ($n=2$)のsyn体とanti体および3量体 ($n=3$)の C_3 体と C_s 体 ($n=3$)の各異性体を単離した。2量体については、以前に報告した方法で単離した。3量体については、PPhが架橋した[1]フェロセノファンをエーテル中で照射することで開環重合させ、得られたオリゴマー混合物をGPCクロマトで分離することにより新

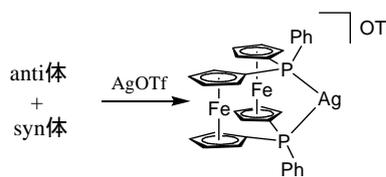
たに単離に成功した。

これらの2量体と3量体それぞれの異性体間のリンの立体反転障壁を、異性化反応をNMRで追跡することにより約26 kcal/molと



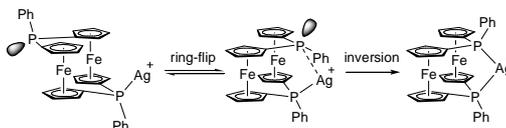
見積もった。この大きな障壁のために、各異性体は、freeの状態では室温で異性化を起こさなかった。

しかしながら、 CH_2Cl_2 を溶媒として銀イオンと反応させるとリンの立体反転を伴う異性化が室温でも速やかに進行した。2量体では、

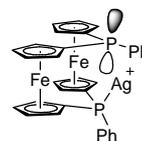


anti体とsyn体の混合物にAgOTfを加えると、anti体はsyn体へ異性化し、 Ag^+ にキレート配位することが確認された。3量体の場合でも同様の異性化反応が、起こった。3座配位に適した構造をもつ C_3 体では、AgOTfと反応させると銀が環の中心に入った錯体が得られた。同様の反応を C_s 体を用いて行くと C_3 体へ異性化し同一の銀錯体が得られた。

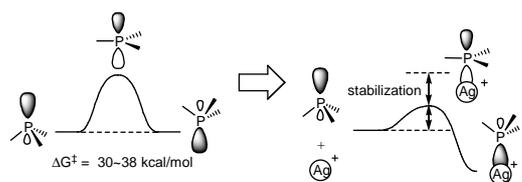
2量体のanti体が、銀に配位する際に異性化する機構は、次の式に示した機構で進むと考えられる。まず、anti体は、キレート配位が



出来ないので銀には、単座で配位する。この後ring-flipによりもう一方のリンが銀に接近する。このとき、銀はリンのローンペアの反対側から接近する。この状態でリン中心の反転が起こるとき、遷移状態においてp軌道タイプのローンペアに銀が相互作用できるため

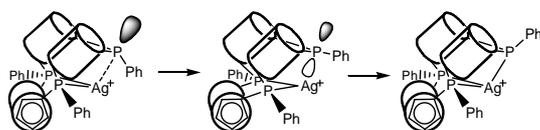


遷移状態が安定化が安定化されると考えられる。これにより、下図に示したように活性化



エネルギーが大きく低下し、室温でも反応が進行するものと考えられる。

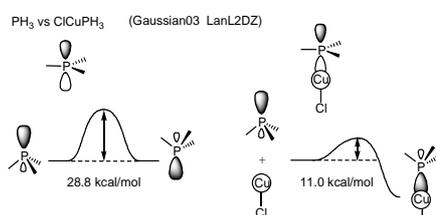
3量体におけるC_s体からC₃体への異性化についても下図に示したように、3つのリン中心のうちキレート配位に適した2つがまず配位し、3番目のリンのローンペアの反対側に位置することにより上記2量体の



場合と同じ状況が作られると考えられる。

そこでこのような遷移金属がリン上にバックサイドから相互作用する効果によりどの程度の安定化が期待でき、そしてこの反応機構が正しいことを示すためにホスフィンの銅への配位をモデルとした理論計算を行った。

この結果より、遷移金属がホスフィンと相互作用することでエネルギー障壁が11kcalまで低くなるということがわかった。この程度



の障壁であれば、十分室温でも反応は進行する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. T. Mizuta, N. Tanaka, Y. Iwakuni, K. Kubo, K. Miyoshi,
Synthesis and Reactivity of Five-membered P(V)-Phosphapalladacycles,
Organometallics, 査読有, **28**, 2009, 2808-2817.

2. T. Mizuta, C. Miyaji, T. Katayama, J. Ushio, K. Kubo, K. Miyoshi,
Bi- and Trinuclear Complexes of Group 4 Metal and Palladium Bridged by OPPH₂ Groups: Synthesis and High Catalytic Activities in Double

Hydrophosphinylation of 1-Octyne.
Organometallics, 査読有, **28**, 2009, 539-546.

3. T. Mizuta, T. Aotani, Y. Imamura, K. Kubo, K. Miyoshi,
Structure and Properties of the Macrocyclic Tridentate Ferrocenylphosphine Ligand (PhPC₅H₄FeC₅H₄)₃.
Organometallics, 査読有, **27**, 2008, 2457- 2463.

4. K. Kubo, T. Akimoto, T. Mizuta, K. Miyoshi,
Synthesis of a hetero-bimetallic complex with an inorganic cyclic framework using a bis(iminophosphorane)iron complex as a chelating ligand.
Chemistry Letters, 査読有, **37**, 2008 166- 167.

[学会発表] (計 22 件)

1. 三吉克彦、嵩高いリン架橋[1.1]フェロセノファンを配位子にもつ四面体型鉄ジアルキル錯体の合成と臭化アルキルとの反応、日本化学会第89春季年会(2009)(2009年3月27-30日、千葉)(一般講演)

2. 三吉克彦、ホスフィンイミドで架橋された鉄-ロジウム二核メタラサイクルの合成とその構造的特徴、日本化学会第89春季年会(2009)(2009年3月27-30日、千葉)(一般講演)

3. 三吉克彦、イソシアニドを配位子に持つ鉄-ホスフィンイミド錯体の合成とヒドロホウ素化反応を利用した分子内環化反応、日本化学会第89春季年会(2009)(2009年3月27-30日、千葉)(ポスター)

4. 三吉克彦、2つの[1.1]フェロセノファンを組み込んだ大環状リン化合物の合成とその配位子としての機能、第58回錯体化学討論会(2008年9月20-22日、金沢)(一般講演)

5. 三吉克彦、鉄のビス-ホスフィンイミド錯体をメタロリガンドとして用いた遷移金属-典型金属二核錯体の合成と構造、第58回錯体化学討論会(2008年9月20-22日、金沢)(ポスター)

6. 三吉克彦、Binaphthyl 架橋を有するキラルな環状カルボジホスホランとこれを配位子として用いた遷移金属錯体の合成、第58回錯体化学討論会(2008年9月20-22日、金沢)(ポスター)

7. 三吉克彦、P(V)-Pd 共有結合を組み込んだ5員環リンパラダサイクルの合成と反応性、第55回有機金属化学討論会(2008年9月20-22

日, 大阪) (ポスター)

8. K. Miyoshi, Structures and Properties of Bidentate and Tridentate Macrocylic Ferrocenylphosphine Ligands

The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry, (July 13-18, 2008, Rennes, France) (ポスター)

9. 三吉克彦, ホスフィンイミドと鉄とのビス錯体を新規なメタロリガンドとして用いた鉄-アルミニウム二核金属錯体の合成、日本化学会第88春季年会(2008) (2008年3月26-30日, 東京) (一般講演)

10. 三吉克彦, BINAP骨格を有するカルボジホスホランとそれを配位子にもつ白金錯体の合成、日本化学会第88春季年会(2008) (2008年3月26-30日, 東京) (一般講演)

11. K. Miyoshi, Utility of Bis(iminophosphorane)iron Complexes as Chelating Ligands.

The 1st International Symposium on Synergy of Elements (Nov. 12-13, 2007, Tokyo, Japan) (ポスター)

12. 三吉克彦, 種々の置換基をもつリン架橋 [1.1]フェロセノファン配位子を補助配位子としたパラジウム錯体の合成と触媒能、2007年日本化学会西日本大会 (2007年11月10-11日, 岡山) (一般講演)

13. 三吉克彦, 2級ホスフィンオキサイドとアルキンのダブルホスフィニレーション反応に及ぼす4族と10族の金属中心の共同効果、第54回有機金属化学討論会 (2007年10月27-28日, 広島) (一般講演)

14. 三吉克彦, ホスフィンボランを配位子とする鉄錯体の合成と構造および反応性、第54回有機金属化学討論会 (2007年10月27-28日, 広島) (ポスター)

15. 三吉克彦, メタロホスフィンキレート合成と配位子としての機能、第57回錯体化学討論会(2007年9月25-27日, 名古屋) (依頼講演)

16. 三吉克彦, カルボジホスホラン $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ とパラジウム錯体の反応におけるC-HならびにP-C活性化反応、第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (一般講演)

17. 三吉克彦, 4族メタロセンからのCp環脱離反応を利用した6座メタラホスフィン配位子の合成、第57回錯体化学討論会 (2007年9月

25-27日, 名古屋) (一般講演)

18. 三吉克彦, 大環状ホスフィンフェロセンにおける空間を介した ^{31}P スピン-スピンカップリング現象、第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (ポスター)

19. 三吉克彦, 2つの[1.1]フェロセノファンを組み込んだ大環状リン配位子の合成~2つの金属を内包可能な骨格の構築~, 第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (ポスター)

20. K. Miyoshi, Synthesis of $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OPPh}_2)_2\text{-PdMe}_2$ (M=Ti, Zr, Hf) and Catalytic Activity in Double-Hydrophosphinylation Reaction.

14th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS14) (Aug.2-6, 2007, Nara, Japan) (ポスター)

21. K. Miyoshi, Steric Inversion of a Phosphorus Center Induced by Coordination to a Metal Fragment —Regulation of Configuration on Macrocylic Poly-phosphinoferrocenes—.

1st Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC) 2007 (July 29-Aug. 2, 2007, Okazaki, Japan) (一般講演)

22. K. Miyoshi, Synthesis of Bis-iminophosphorane Complexes and Their Utility as Metallochelates.

1st Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC) 2007 (July 29-Aug. 2, 2007, Okazaki, Japan) (ポスター)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三吉 克彦 (MIYOSHI KATSUHIKO)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 60033924

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者