

平成21年 4月27日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064013

研究課題名（和文） 配位空間制御に基づく相乗系超原子価元素化合物の創製

研究課題名（英文） PREPARATION OF SYNERGETIC HYPERVALENT ELEMENT COMPOUNDS
BASED ON THE CONTROL OF COORDINATION SPHERE

研究代表者

山本 陽介 (YOSUKE YAMAMOTO)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50158317

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：超原子価，5配位，アンチモン，5配位，turnstile rotation，理論計算

1. 研究計画の概要

5配位15族元素化合物は一般的に三方両錐構造であり二種類の異なる結合種（アピカル結合，エクアトリアル結合）を同一分子内に有するため，同一の配位子を有していても配位子の結合位置の異なる位置異性体が存在する。これら位置異性体間の性質の解明は，配位子位置の速い分子内交換反応の存在のため容易ではない。現在，5配位三方両錐構造化合物の異性化機構は Berry pseudorotation (BPR) と turnstile rotation (TR) という二種類の機構が提唱されている。一般的には異性化は BPR で起こるとされ，TR の存在を現実に証明した例はこれまで無かった。本研究では，新規三座配位子およびその配位子を有する5配位アンチモン化合物の合成，構造決定，および異性体間の異性化反応について研究することを計画した。

2. 研究の進捗状況

三座配位子前駆体である 1,1-ビス(2-ヨードフェニル)-2,2,2-トリフルオロエタノールを市販のアニリンから4段階，全収率55%で合成した。1当量の MeMgBr および3当量の *n*-BuLi を用いることでトリメタル化することが出来，続いて $Xy1SbCl_2$ および SO_2Cl_2 で処理することでクロロスチボランを合成できた。クロロスチボランに対して種々のアリアルリチウムを作用させることで，三座配位子および二つの異なる炭素単座配位子を有する5配位アンチモン化合物を二つの立体異性体の混合物として得た。*p*-クロロフェニル体は二つの立体異性体共に X線結晶構造解析に

成功し，その構造が共に三方両錐構造であることを明らかにした。再結晶によって純粋に単離した一つの立体異性体を用いて異性化反応をおこなったところ，異性化反応が進行することがわかった。この化合物は BPR を凍結する強固な三座配位子を有していることから，異性化反応は TR 機構で進行しているものと考えられ，理論計算でも TR 機構で進行していることを確認した。これは5配位典型元素化合物が TR 機構で起こっていることを証明した初めての例となった。

さらに異性化に対する溶媒効果を検討したところ，供与性溶媒が異性化を大きく加速することがわかった。計算により TR 機構の遷移状態を供与性溶媒が安定することがこの加速の理由であることがわかった。近い将来さらに論文投稿を行う予定である。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している

当初は異性化が起こるかどうかわからなかったため，異性体の固定・異性化機構の解明に至ったのは計画以上である。

4. 今後の研究の推進方策

炭素鎖を一つ伸ばした新しい三座配位子系の合成にも取り組んできたが，予備的に合成に成功したので，この新配位子を用いて新規アンチモン化合物の異性化の検討に取り組みたい。

5. 代表的な研究成果

(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 5 件)

- (1) Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Yohsuke Yamamoto, and Kaori Ando, "Pentacoordinate Organoantimony Compounds That Isomerize by Turstile Rotation" *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131(10)*, 3418-3419. (査読有)
- (2) Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, and Yohsuke Yamamoto, "Synthesis, Structure, and Isomerization of Arylphosphoranes with Anti-apicophilic Bonding Modes Using a Novel Bidentate Ligand with Two C2F5 Groups", *Dalton Trans.*, **2008**, (28), 3678-3687. (査読有)
- (3) Torahiko Yamaguchi, Yohsuke Yamamoto, Daisuke Kinoshita, Kin-ya Akiba, Yun Zhang, Christopher A. Reed, Daisuke Hashizume, and Fujiko Iwasaki, "Synthesis and Structure of a Hexacoordinate Carbon Copound" *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130(22)*, 6894-6895. (査読有)
- (4) Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Ken-ichiro Kkuda, Satoshi Kojima, and Yohsuke Yamamoto, "Stereomutation and Experimental Determination of the Relative Stability of Dastereomeric O-equatorial Anti-Apicophilic Spirophosphoranes" *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, No. 8, 1392-1405. (査読有)
- (5) Guenter Schroeder, Takaaki Okinaka, Yasuyuki Mimura, Mitsuko Watanabe, Takayuki Matsuzaki, Atsushi Hasuoka, Yohsuke Yamamoto, Shiro Matsukawa, and Kin-ya Akiba, "Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand Exchange, and Ligand Coupling Reactions of Mixed Pentaarylantmony Compounds" *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13(9)*, 2517-2529 (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

- (1) 山本陽介, "Synthesis of Hypervalent Pentacoordinate and Hexacoordinate Carbon," 8th International Conference on Heteroatom Chemistry Compounds, 2007. 8. 13, Riverside, CA, U. S. A. (招待講演)

[その他]

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hetero/>