

平成 22 年 3 月 31 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 (YAMAMOTO YOHSUKE)  
 広島大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号：50158317

## 研究成果の概要（和文）：

1. 新規配位子から設計して、世界で初めての超原子価 6 配位炭素化合物の合成と X 線解析に成功した。
2. パラ位が *tert*-ブチル基やシクロヘキシル基である新規スフェランドの合成に成功した。
3. 新規三座配位子を合成し、性質の近い二つの置換基を有するアンチモン 5 配位超原子価化合物を合成できた。異性化速度測定を行い、計算による異性化反応経路解析をおこなった結果、異性化が TR 機構で進行していると結論できた。

## 研究成果の概要（英文）：

1. We synthesized the first hypervalent hexacoordinate carbon compound (12-C-6) and the structure was confirmed by detailed X-ray analysis.
2. Synthetic methods for Cram's spherand were improved and new derivatives bearing *t*-Bu and cyclohexyl substituents were prepared in order to get more soluble compounds.
3. By use of the newly developed ligand, two stereoisomers of pentacoordinate antimony compounds (stiboranes) were synthesized, isolated, and characterized by X-ray analysis. Kinetic measurements were performed. Based on the calculation of the mechanism, we can conclude that the isomerization proceed by way of the turnstile rotation.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,200,000	0	7,200,000
2007年度	9,000,000	0	9,000,000
2008年度	9,000,000	0	9,000,000
2009年度	9,000,000	0	9,000,000
年度			
総計	34,200,000	0	34,200,000

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、異性化機構、turnstile rotation、理論計算

### 1. 研究開始当初の背景

三方両錐構造を持つ5配位化学種は $S_N2$ 反応などの遷移状態や Wittig 反応の中間体に見られる重要な化学種であり、その性質に関する数多くの研究がおこなわれている。この化学種の特徴的な性質の一つとして分子内での配位子の位置の速い交換により異性化することが挙げられる。その反応機構として Berry pseudorotation (BPR) 機構と turnstile rotation (TR) 機構が提唱されているが、分子運動に制限のない一般的な場合には BPR 機構で異性化するとされ、理論計算からも支持されている。一方、TR 機構は存在すら疑問視されており、詳細については全く不明であった。

### 2. 研究の目的

我々は、BPR 機構に必要な分子運動を抑制できる強固な新規三座配位子を用いて、5配位15族元素化合物を合成し、異性化の有無・異性化速度を検討することにより、TR 機構が本当に起こるかどうかを検討した。

### 3. 研究の方法

TR 機構を証明するには性質の近い二つの置換基を有する5配位化合物が必要であったが、P, As では環ひずみのためにそのような性質の近い二つの置換基を有する5配位化合物は合成出来なかった。そこで、原子半径が大きく、5配位状態が安定なアンチモン原子を用いて合成を試みた。クロロスチボランに各種アリーールリチウムを作用させることで2つの炭素単座配位子を有する化合物を共に二種類の立体異性体の混合物として得た。X線結晶構造解析によって両方の立体異性体の構造を決定することに成功した。純粋な立体

異性体を溶媒に溶解させたところ徐々に別の立体異性体へと異性化し、最終的に平衡混合物となった。温度可変 NMR を用いた反応追跡による反応速度測定をおこない、反応の活性化パラメータを算出したところ、トルエン- $d_6$ における活性化エントロピーがほぼ0であることから、この異性化反応が分子内反応であることが示された。

さらに異性化機構の詳細を理解するため、異性化の計算による反応経路解析を岐阜大学工学部の安藤教授におこなって頂いた。基底状態における計算構造は結晶構造をよく再現し、活性化エネルギーもトルエン- $d_6$ 中での実測値と良い一致を示した。また、そのときの分子運動は TR 機構で提案されている運動と一致したことから、この異性化が TR 機構で進行していると結論できた。

### 4. 研究成果

上記の研究は、TR機構で異性化が起こることを証明した初めての研究であり、下記論文①として成果を発表した。

### 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 33 件)

- ① Pentacoordinate Organoantimony Compounds that Isomerize by Turnstile Rotation, Matsukawa, S.; Yamamich, H.; Yamamoto, Y.; Ando, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(10), 3418-3419 (査読有り)
- ② Reactions of [ $\sigma$ -(Fluorodimethylsilyl)phenyl]lithium with  $GeCl_2$  and  $SnCl_2$ : Preparation of Polyfunctionalized Four-Membered and Five-Membered Cyclic Linkages of Heavier Group 14 Elements, Kawachi A.; Machida, K.; Yamamoto, Y. *Organometallics*, **2009**, *28* (21), 6347-6351. (査読有り)
- ③ Synthesis and Structure of a Hexacoordinate Carbon Compound,

- Yamaguchi, T.; Yamamoto, Y.; Kinoshita, D.; Akiba, K-y.; Zhang, Y.; Reed, C. A.; Hashizume, D.; Iwasaki, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130(22)*, 6894-6895. Chemistry and Industry, 21 July, 2008, p 26 にhighlightとして取り上げられました (査読有り)
- ④ Synthesis of B/Si Bidentate Lewis Acids,  $\sigma$ (Fluorosilyl)(dimesitylboryl)benzenes, and Their Fluoride Ion Affinity, Kawachi, A.; Tani, A.; Shimada, J.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130(13)*, 4222-4223. (査読有り)
- ⑤ Synthesis, Structure, and Isomerization of Arylphosphoranes with Anti-apicophilic Bonding Modes Using a Novel Bidentate Ligand with Two  $C_2F_5$  Groups, Jiang, X.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y. *Dalton Trans.*, 3678-3687, **2008**. (inside cover に選出されました) (査読有り)
- ⑥ Synthesis and Application of a Bidentate Ligand Based on Decafluoro-3-phenyl-3-pentanol: Steric Effect of Pentafluoroethyl Groups on the Stereomutation of *O*-Equatorial *C*-Apical Spirophosphoranes, Jiang, X.; Kakuda, K.; Matsukawa, S.; Yamamich, H.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 314-323. (査読有り)
- ⑦ Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand Exchange, and Ligand Coupling Reactions of Mixed Pentaarylantimony Compounds, Schroeder, G.; Okinaka, T.; Mimura, Y.; Watanabe, M.; Matsuzaki, T.; Hasuoka, A.; Yamamoto, Y.; Matsukawa, S.; Akiba, K-y. *Chem.-Eur. J.*, **2007**, *13 (9)*, 2517-2529. (査読有り)
- ⑧ Synthesis and Application of a Bidentate Ligand Based on Decafluoro-3-phenyl-3-pentanol: Steric Effect of Pentafluoroethyl Groups on the Stereomutation of *O*-Equatorial *C*-Apical Spirophosphoranes, Jiang, X.; Kakuda, K.; Matsukawa, S.; Yamamich, H.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 314-323. (査読有り)
- ⑨ First Isolation and Kinetic Study of Hypervalent 10-As-5 Organoarsenic Compounds with a *C*-Apical *O*-Equatorial Configuration, Jiang, X.; Matsukawa, S.; Yamamich, H.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46(14)*, 5480-5482. (査読有り)
- ⑩ Experimental Determination of  $\pi N \rightarrow \sigma^* P-O$  Interaction Energy of *O*-Equatorial *C*-Apical Phosphoranes Bearing a Primary Amino Group, Adachi, T.; Matsukawa, S.; Nakamoto, M.; Kajiyama, S.; Kojima, S.; Yamamoto, Y.; Akiba, K-y.; Re, S.; Nagase, S. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7269-7277. (査読有り)
- [学会発表] (計 16 件)
- ① Synthesis and Structure of Hypervalent Penta- and Hexacoordinate Carbon and Boron Compounds, Y. Yamamoto, Symposium on Creation of Functional Materials, Tsukuba, Japan, December 3, 2009.
- ② 偶然の発見：非芳香族性 16  $\pi$  ポルフィリンの合成とその後の展開, 山本陽介, 第 25 回若手研究者のための化学道場, 松山, 2009 年 9 月 7 日
- ③ 新規 16  $\pi$  ポルフィリンの合成と金属化合物との反応, 山本陽介, 近畿化学協会有機金属部会 平成 20 年度第 3 回例会, 仙台, 2008 年 10 月 30 日
- ④ Synthesis of 5-Coordinate and 6-Coordinate Hypervalent Carbon and Boron Compounds and Recent Developments, Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, K-y. Akiba, C. A. Reed, D. Hashizume, F. Iwasaki, The 3rd BK21 International Symposium, Busan, Korea, October 13, 2008.
- ⑤ 超原子価有機典型元素の合成とその展開, 山本陽介, 山口虎彦, 理学研究流動機構シンポジウム「元素の個性～どう見るか, どうつくるか, どう使うか～」東京, 2007 年 11 月 30 日
- ⑥ Synthesis of Hypervalent Pentacoordinate and Hexacoordinate Carbon Compounds, Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, D. Kinoshita, K-y. Akiba, C. A. Reed, D. Hashizume, F. Iwasaki, 8th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-8) Riverside, U.S.A., August 13, 2007.
- ⑦ Synthesis and Structure of Hypervalent Pentacoordinated Boron Compounds, Y. Yamamoto, The 232nd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, U.S.A., September 13, 2006.
- [その他]  
ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 陽介 (YAMAMOTO YOHSUKE)  
広島大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：50158317

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：