

平成 21 年 6 月 6 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19850016

研究課題名（和文） 新規三座配位子による動的機能制御

研究課題名（英文） Controlling Dynamic Behavior By Novel Tridentate Ligands

研究代表者 松川 史郎（MATSUKAWA SHIRO）

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：90448259

研究成果の概要：

遷移金属錯体の触媒活性を精密に制御するために、適度な立体的強固さを持った新規三座配位子を開発し、これを用いてパラジウム及びイリジウム錯体の触媒活性を調査した。また、5配位アンチモン化合物の非常に速い異性化を抑制するための強固な新規三座配位子の開発にも成功し、速度論実験と分子軌道計算によって初めて Turnstile rotation 機構による異性化が進行することを証明した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,350,000	0	1,350,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：有機典型元素化学・有機金属化学

科研費の分科・細目：化学・有機化学

キーワード：三座配位子・超原子価・典型元素・遷移金属・触媒反応

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ピンサー型配位子を有する金属錯体の触媒としての可能性に注目が集まっており、様々な研究が行われていた。それらの研究の中で、ピンサー型錯体が Heck 反応、アルカンの脱水素化などの触媒となりうることが報告されていた。特に、後者の反応は通常反応不活性なアルカンを直接官能基変換できるという点で、潜在的な工業的需要は高いと考えられた。しかし、変換効率が低いこと、加えて生成するアルカンの炭素数の選択性が低いことなど、改良の余地を多く残しているという状況であった。

(2) 三方両錐構造を有する 5 配位化合物の異性化に対して、二つの機構が提唱されていた。一つは、現在でも最も広く受け入れられている Berry pseudorotation (BPR)、そしてもう一つは Turnstile rotation (TR) と呼ばれる機構である。理論研究によって BPR の方が TR よりも低エネルギー過程であるとされており、実験的事実と矛盾しないことから、5 配位化合物の異性化は BPR によって議論されていた。一方、TR の存在を現実に証明した例はなく、TR の存在自体が疑問視されているという状況であった。

## 2. 研究の目的

(1) ベンゼン環に二つの7員環を縮環した分子骨格を用いて、PCP, SCS, SeCSe ピンサー型の三座配位子を開発し、遷移金属錯体の合成、および触媒活性を評価することを目的とした。

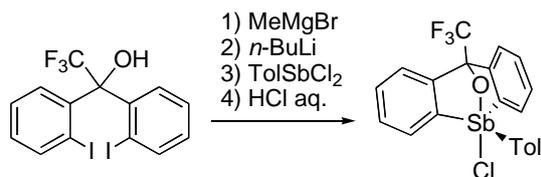
(2) 三方両錐構造の一つのアピカル位と二つのエクアトリアル位を強固に繋ぐ三座配位子を用いてBPR 機構による異性化を完全に凍結し、TR による異性化のみを進行させることでTR の存在を証明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) PCP, SCS, SeCSe ピンサー型三座配位子を効率的に合成するため、すでに合成法を確立していたジケトンを経プロモ体へと変換すれば、ピンサー型配位子の良い前駆体となると考え、その合成を検討した。合成法を確立できたなら、次に臭素原子を様々な配位性官能基に変換することでピンサー型配位子を合成し、これを用いることで遷移金属錯体が得られると考えた。



(2) すでに 1,1-ジフェニル-2,2,2-トリフルオロエタノール骨格を持つ強固な新規三座配位子の簡便な合成法を確立しており、これを用いて超原子価アンチモン化合物の合成を検討した。その結果、様々な誘導体への前駆体となり得るクロロスチボランを空気中でも安定な固体として得ることが出来た。そこで、この化合物を出発物質として誘導体の合成を検討した。

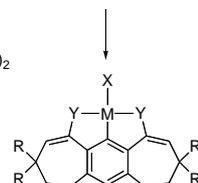
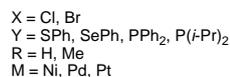
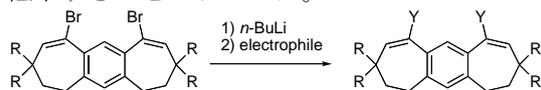


## 4. 研究成果

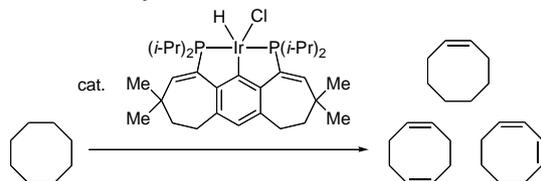
(1) ベンゼン環に二つの7員環を縮環した骨格を持つ新規なPCP, SCS, SeCSeピンサー型ピンサー型三座配位子のための共通の前駆体を用いて、それぞれのピンサー配位子を簡便に合成することに成功した。そして、これらの配位子を用いてパラジウム、ニッケル、および白金錯体の合成および単離に成功した。

パラジウム錯体においては配位子上の置換基を様々な誘導体を合成し、アリルトリブチルスズを用いたアルデヒドのアリル化における触媒活性について検討したところ、配位子がリン、セレンの場合に高い活性

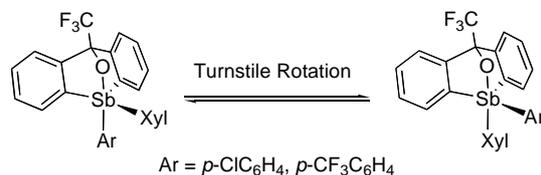
を示し、立体障害を大きくし過ぎると活性が低下することがわかった。



また、イソプロピル基を有するPCP配位子を用いることでイリジウム錯体の単離に成功した。このイリジウム錯体においては、シクロオクタン脱水素化反応を触媒することが分かり、反応温度が200℃のときにターンオーバー数が約 1000 の活性度を示した。また、この錯体はこれまで知られているイリジウム錯体よりも低温 (150 °C) でも活性を示すことがわかった。



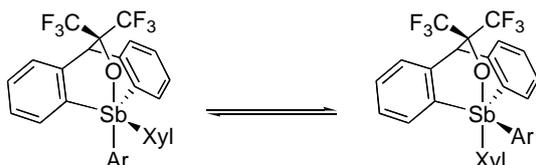
(2) 1,1-ジフェニル-2,2,2-トリフルオロエタノール骨格を持つ強固な新規三座配位子によって位置異性化反応を適度に抑制し、単座配位子として二つの異なるアリール基を有する様々な5配位アンチモン化合物の合成に成功した。それらの位置異性化反応の速度論測定を行ったところ、アンチモン化合物としては非常に高い活性化エネルギー (28 kcal/mol) を有することが分かった。分子軌道計算によって遷移状態における各原子の force vector を解析したところ、この異性化反応が Turnstile rotation (TR) によって進行していることが分かった。これは、TR による異性化の存在を初めて実験的に証明した例である。



更には、ドナー性溶媒 (THF, MeCN) によって異性化が大きく加速されることも見出した。速度論解析および分子軌道計算の結果、ドナー性溶媒のアンチモン原子への配位によって、遷移状態が大きく安定化されていることが明らかとなった。

また、立体的な強固さを若干緩和した新規三座配位子として、1,1-ビス (トリフルオロ

メチル)-2,2-ジフェニルエタノール骨格を有する新規三座配位子を開発した。これを用いて、様々な5配位アンチモン化合物の合成に成功した。この化合物の異性化反応に対してトルエン- $d_6$  中で速度論測定を行ったところ、活性化自由エネルギーが 21 kcal/mol となり、1,1-ジフェニル-2,2-トリフルオロエタノール骨格を持つ三座配位子を用いた場合の活性化自由エネルギー (28 kcal/mol) と比較して、異性化速度の大幅な増加が見られた。この結果は、三座配位子骨格の強固さが異性化速度に大きく影響を与えるということを示したものである。



このように、これまで全く知られていなかった TR 機構による異性化について、速度論解析、分子軌道計算を用いて詳細な検討を行い、その性質について明らかにすることが出来た。

#### 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 7 件)

(1) Solution and Crystal Structure of a Hexacoordinate Phosphoranate Bearing Two Martin Ligands and Two Methyl Groups  
Shiro Matsukawa, Yohsuke Yamamoto, Kin-ya Akiba

*Phosphorus, Sulfur and Silicon, and the Related Elements* **2009**, *184*(4), 928-935.

(査読有り)

(2) Pentacoordinate Organoantimony Compounds That Isomerize by Turnstile Rotation

Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Yohsuke Yamamoto, Kaori Ando

*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(10), 3418-3419.

(査読有り)

(3) The NCN-type Pincer Complex of Palladium(II) with a 2,6-Bis(2-pyridyl)-4-tert-butylbenzene Tridentate Ligand: Synthesis, Structure and Catalytic Activity in The Mizoroki-Heck Reaction

Yuichi Hirano, Yuji Saiki, Hideki Taji, Shiro Matsukawa, Yohsuke Yamamoto

*Heterocycles* **2008**, *76*(2), 1585-1592. (査読有り)

(4) Synthesis, Structure and Isomerization of Arylphosphoranates with Anti-apicophilic

Bonding Modes Using a Novel Bidentate Ligand with Two  $C_2F_5$  Groups

Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Yohsuke Yamamoto

*Dalton Trans.* **2008**, (28), 3678-3687. (査読有り)

(5) Stereomutation and Experimental Determination of the Relative Stability of Diastereomeric O-equatorial Anti-Apicophilic Spirophosphoranates

Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Ken-ichiro Kakuda, Satoshi Kojima, Yohsuke Yamamoto

*Eur. J. Org. Chem.* **2008**, (8), 1392-1405. (査読有り)

(6) Some Reactions of O-Equatorial Spirophosphoranates Bearing the Bidentate Ligand based on Decafluoro-3-phenyl-3-pentanol

Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, and Yohsuke Yamamoto

*Heterocycles* **2007**, *73*, 805-824. (査読有り)

(7) First Isolation and Kinetic Study of Hypervalent 10-As-5 Organoarsenic Compounds with a C-Apical, O-Equatorial Configuration

Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Yohsuke Yamamoto

*Inorg. Chem.* **2007**, *46*(14), 5480-5482. (査読有り)

[学会発表] (計 22 件)

(1) 平田祐介、「16  $\pi$  骨格を有するオクタアルキルテトラフェニルポルフィリンの合成と反応」、日本化学会第89春季年会、2009年3月30日、日本大学(船橋)

(2) 鈴川直幸、「新規スフェランドの合成とその応用の試み」、日本化学会第89春季年会、2009年3月27日、日本大学(船橋)

(3) 山道秀映、「一つのアピカル位と二つのエクアトリアル位を占める三座配位子を用いたモノハロアルソランの合成と構造」、日本化学会第89春季年会、2009年3月27日、日本大学(船橋)

(4) 山道秀映、「5配位アンチモン化合物の Turnstile Rotation 機構による異性化における溶媒および配位子サイズの影響」、第35回有機典型元素化学討論会、2008年12月13日、首都大学東京(東京)

(5) 福崎裕太、「 $\beta$ -ヒドロキシエチル基を持つ超原子価 5配位ヒ素化合物からのエポキシド生成反応」、第35回有機典型元素化学討論会、2008年12月11日、首都大学東京(東京)

(6) 平田祐介、「16  $\pi$  ポルフィリン金属錯体の合成と構造」、第19回基礎有機化学討論会、

2008年10月5日、大阪大学(大阪)

(7) 鈴木直幸、「新規スフェランドの合成とその応用」、第25回有機合成セミナー、2008年9月8日、阿蘇プラザホテル(熊本)

(8) 村主拓弥、「ベンゼン環に2つの7員環を縮環した新規ピンサー型三座配位子の開発と遷移金属錯体合成への応用」、日本化学会第88春季年会、2008年3月29日、立教大学(東京)

(9) 山道秀映、「強固な三座配位子を有する5配位アンチモン化合物の異性化機構の解明」、日本化学会第88春季年会、2008年3月27日、立教大学(東京)

(10) 佐原伸哉、「ベンゾジチオフエン骨格を有するかさ高い新規配位子の合成とその応用」、日本化学会第88春季年会、2008年3月26日、立教大学(東京)

(11) 安藤香織、「三座配位子で固定された5配位アンチモン化合物の立体異性化機構に関する研究: BPR vs. TR」、第34回有機典型元素化学討論会、2007年12月14日、大阪大学(大阪)

(12) 山本陽介、「スフェランドの新規合成法の開発とその応用」、第34回有機典型元素化学討論会、2007年12月14日、大阪大学(大阪)

(13) 姜新東、「 $C_2F_5$ 基を有する二座配位子を用いたアリアル基をもつ5配位リン不安定異性体の合成と異性化」、第34回有機典型元素化学討論会、2007年12月13日、大阪大学(大阪)

(14) 佐藤仁美、「 $\pi$ 供与性基を有する嵩高い新規配位子の開発と典型元素化合物合成への応用」、第34回有機典型元素化学討論会、2007年12月13日、大阪大学(大阪)

(15) 山道秀映、「新規三座配位子を有する5配位アンチモン化合物の合成とその異性化」、第34回有機典型元素化学討論会、2007年12月13日、大阪大学(大阪)

(16) 佐藤仁美、「7員環を2つ縮環した新規ベンゼン誘導体骨格を有する新規典型元素化合物の合成」、2007年日本化学会西日本大会、2007年11月11日、岡山大学(岡山)

(17) 姜新東、「 $C_2F_5$ 基を有する新規二座配位子( $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{ONa}$ )を持つ超原子価5配位ヒ素化合物の不安定位置異性体の単離、異性化、及び反応性」、2007年日本化学会西日本大会、2007年11月11日、岡山大学(岡山)

(18) 山道秀映、「新規3座配位子を有する5配位アンチモンの異性化機構」、第3回分子情報ダイナミクス研究会、2007年8月30日、大阪大学(大阪)

(19) 山道秀映, "Synthesis of a Rigid Tridentate Ligand and Construction of Pentacoordinate Organoantimony Compounds", The 8th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2007

年8月14日, Riverside, USA

(20) 松川史郎, "Stereomutation of Pentacoordinate Organoantimony Compounds Bearing a Rigid Tridentate Ligand", The 8th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2007年8月14日, Riverside, USA

(21) 山本陽介, "Development 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", The 17th International Conference on Phosphorus Chemistry, 2007年4月19日, Xiamen, China

(22) 山道秀映, "Synthesis of A Novel Apical-Equatorial-Equatorial Type Tridentate Ligand and Construction of Pentacoordinate Phosphorus Compounds", The 17th International Conference on Phosphorus Chemistry, 2007年4月18日, Xiamen, China

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

氏名: 松川 史郎

所属: 東邦大学理学部化学科

研究者番号: 90448259

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし