

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410076

研究課題名(和文) 新規なアザホスファトラン型配位子の開発と錯体化学への応用

研究課題名(英文) Development of novel azaphosphatrane ligand for transition metal chemistry

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウム錯体を用いるクロスカップリング反応は、一般的にはドナー性が高く、立体的に高いホスフィン配位子によって活性化されることがわかっている。本研究では、超原子価状態のリン化合物であるホスホランを遷移金属の配位子として触媒反応へと応用することを目指し、剛直なテルフェニルジオール型三座配位子を用いて新規な5配位リン化合物の合成に成功した。また、極めて珍しいジヒドロホスホランの単離にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Palladium-catalyzed cross-coupling reactions are activated by phosphines with high-donicity as well as steric bulk. This work purposed to apply hypervalent phosphorus compounds as an activator for transition metal-catalyzed cross coupling reactions. Phosphorus compounds with hypervalent electronic state are expected to be a highly steric demanding and electron donating ligand. In this work, a series of novel hypervalent phosphorus compounds was successfully synthesized utilizing a terphenyldiol-type tridentate ligand. In addition, quite rare species, i.e., stable dihydrophosphorane was isolated, which is expected to work as dihydrogen source for synthetic chemistry.

研究分野：有機典型元素化学

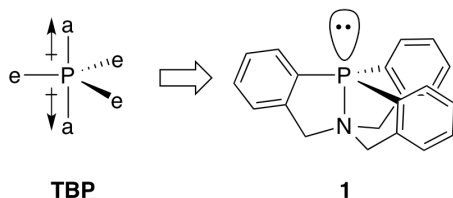
キーワード：錯体化学 配位子 超原子価化合物 触媒反応

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を触媒とするクロスカップリング反応は現代の合成化学には不可欠な技術であり、今日では医薬品や機能性材料の合成に幅広く応用されている。一般的にはパラジウム(0)錯体  $PdL_n$  ( $n = 1\sim 4$ ) を使った研究が大半であり、これまでに触媒活性を向上させるための様々な研究が行われてきたが、配位子 L (主にホスフィン類) の構造的特性が及ぼす効果に注目が集まっていた。このような先行研究の中で、ドナー性が高く、立体的に嵩高いホスフィン配位子が触媒活性を向上させることがわかってきた。すなわち、嵩高い電子供与基 (*tert*-ブチル基など) を持つホスフィンが高い触媒活性を発揮することが知られていた。このように3価のリン化合物であるホスフィン ( $PR_3$ ) は触媒反応に広く用いられているが、超原子価状態のリン化合物であるホスホラン ( $PR_5$ ) は全く応用例がないという状況であった。

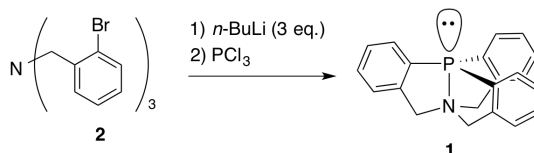
## 2. 研究の目的

研究代表者らはこれまでに、ピンサー型パラジウム錯体を用いた触媒反応における構造-反応性相関についての研究、およびピンサー型イリジウム錯体を用いた炭化水素化合物の脱水素化についての研究を行い、触媒活性を向上させるためのホスフィン配位子の構造や電子的性質についての知見を得た。一方では、超原子価化合物の合成法・構造的特徴・動的挙動などの基本的性質に関する研究を数多く行ってきた。これら2方面の知見を活かし、本研究では新しいコンセプトによる高ドナー性ホスフィン配位子を実現したいと考えた。超原子価化合物に代表的な三方両錐構造 (TBP 構造) には2種類のサイト (アピカルおよびエクアトリアル) が存在するが、そのうちアピカル (apical) 結合は配位子側に強く分極している。すなわちアピカル位は本質的に電子豊富な状態にある。このことを応用し、アザホスファトラン型の配位子 **1** を用いれば、金属上の電子密度は通常のホスフィン錯体と比較して向上すると期待した。

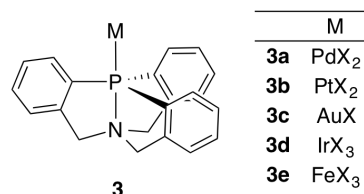


## 3. 研究の方法

トリス (2-ブロモベンジル) アミン **2** をトリリチオ化し、三塩化リン ( $PCl_3$ ) を反応させてアザホスファトラン配位子 **1** の合成を検討した。また、溶解度の向上を目的として、**1** のベンゼン環上に *tert*-ブチル基を導入することも計画した。

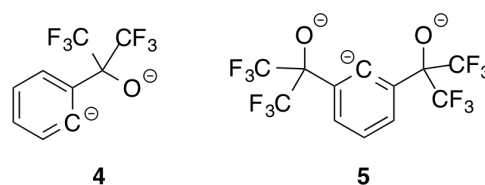


アザホスファトラン **1** が合成できれば、次に金属錯体 **3** の合成を計画した。そしてこれらの単結晶 X 線構造解析を行い、金属の違いによる P-N 結合長の差についての知見を得て、配位子 **1** の構造的特性を明らかにしたいと考えた。アザホスファトラン型配位子は、電子不足な金属に配位するときには N がより強く P に配位することで電子不足状態を解消すると期待した。



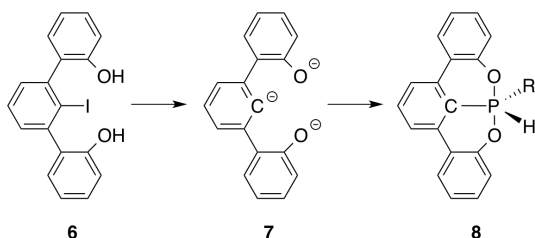
しかし、実際には化合物 **1** の合成を種々検討したところ、生成を示唆する結果は得られたものの、単離することはできなかった。そこで、合成目標を変更することにした。

超原子価リン化合物を触媒反応へと応用するという点で問題となるのは、その安定性である。一般的に、有機基を持つ超原子価リン化合物はフッ素のような電子求引基を持つか、多座配位子を持つ場合に安定に存在する。多座配位子の代表例としてはマーチンリガンド (**4**) やマーチン三座配位子 (**5**) があり、これらは様々な典型元素の超原子価状態を安定化できる優秀な配位子である。



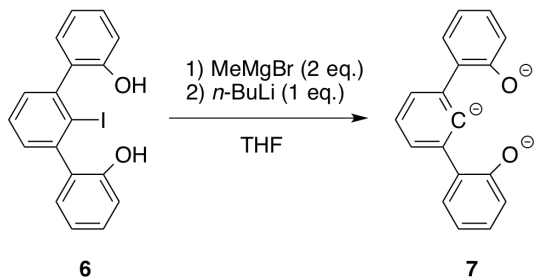
しかし、触媒反応への応用という点では、より単純な骨格を持つ配位子が好ましいと考えた。また、二座配位子を2つ持つホスホランは残り一座しか利用できないため、構造的

な多様性をもたらすために三座配位子を用いる必要があると考えた。三座配位子 5 ではホスホランは安定化できないことがわかっていて、そこで、既知物 6 を利用して単純な骨格を持つ三座配位子 7 を開発し、これを持つ一連のホスホラン 8 の合成を検討した。

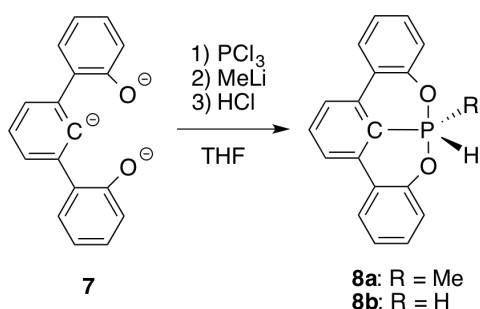


#### 4. 研究成果

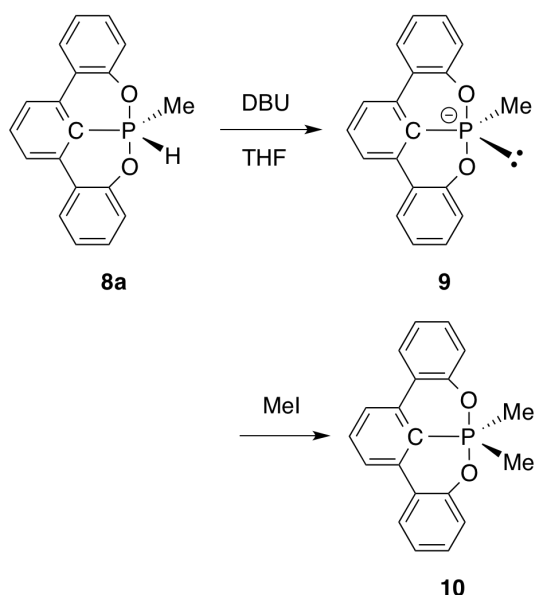
テルフェニルジオール型の三座配位子 7 は、前駆体 6 に臭化メチルマグネシウム、次いで *n*-ブチルリチウムを反応させることで調製できることがわかった。



つぎに、この三座配位子 7 に三塩化リンを反応させ、次いでメチルリチウムを反応させることで、新規ホスホラン 8a を得ることに成功した。また、この反応中からジヒドロホスホラン 8b の単離にも成功した。



メチルホスホラン 8a に塩基として DBU を反応させ、ヨウ化メチルで処理したところ、ジメチルホスホラン 10 を合成できた。この結果は、塩基との反応によってホスホラニド 9 が生成していることを示している。このホスホラニドは、パラジウムのような遷移金属に対する配位子として機能することが期待できる。



また、ジヒドロホスホラン 8b は 5 つの配位子のうち 2 つが水素であるという点で極めて珍しい化合物である。これまでにジヒドロホスホランは 1 例が知られているのみである。理論的および実験的研究によると、ジヒドロホスホランはリガンドカップリング(還元的脱離)反応が速く、2 つの水素原子がアピカル位に位置する場合にカップリングしやすい。化合物 8b の場合は 2 つの水素原子がエクアトリアル位に位置しているため、常温付近では脱離しないと考えている。応用的な観点で言えば、化合物 8b は水素分子 H<sub>2</sub> を補足しているとみなせるので、水素添加反応を起こしたり、逆に 8b の生成を経る脱水素化反応へと利用できる可能性がある。

#### 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 0 件)

[学会発表](計 9 件)

Structures and electronic states of hypervalent antimony compounds having Sb-Au bond

Shota Ohno, Masashi Takahashi, Shiro Matsukawa

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu (Conventional Center), USA, December 17, 2015.

Mossbauer spectra of organoantimony(V)

complexes having Sb-Au bond  
Masashi Takahashi, Shota Ohno, Shiro Matsukawa

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu (Conventional Center), USA, December 17, 2015.

スチボラニドと結合を持つ二配位および三配位 Au(I)化合物の合成と性質

大野将太・高橋正・松川史郎

日本化学会第 95 春季年会、日本大学(千葉県・船橋市)、2015 年 3 月 29 日

スチボラニドと結合を持つ二配位および三配位金(I)化合物の合成

大野将太・佐藤明日美・高橋正・松川史郎

錯体化学会第 64 回討論会、中央大学(東京都・文京区)、2014 年 9 月 19 日

有機金配位子と結合した超原子価アンチモン化合物の <sup>121</sup>Sb メスバウアースペクトル

大野将太・佐藤明日美・高橋正・松川史郎

第 58 回放射化学討論会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2014 年 9 月 12 日

強固な三座配位子を有する 5 配位ケイ素アニオン種の異性化に関する速度論研究

小熊崇大・松川史郎・高橋正

第 25 回基礎有機化学討論会、東北大学(宮城県・仙台市)、2014 年 9 月 8 日

ボラジン骨格を含む多環芳香族化合物の合成の検討

奥脇一也・松川史郎・高橋正

日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2014 年 3 月 29 日

立体的に固定されたアピカル-エクアトリアル-エクアトリアル型三座配位子を持つ 5 配位ケイ素化合物の合成の検討

小熊崇大・松川史郎・高橋正

日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2014 年 3 月 29 日

テルチエニル基を持つジシロキサンの合成及びその酸化還元的特性の評価

綿引裕太・松川史郎・高橋正

日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2014 年 3 月 29 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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