

斬新な特定位置占拠型配位子の設計と
高配位典型元素化合物の創製

Development of novel ligands occupying the specified positions and
their application to the synthesis of new hypervalent compounds

川島 隆幸 (Kawashima Takayuki)
東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要

立体的効果および電子的安定化効果の両面を考慮することで特定の置換基が所定の位置を占めるような斬新な骨格を有する配位子を設計し、種々の高周期典型元素への導入方法を開発した。その結果、種々の新規な構造を有する典型元素化合物の合成のみならず、新たな結合様式の創出と共に、有機合成反応の反応機構解明ならびに有用な反応試剤の開発に成功した。

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：有機元素化学、高配位典型元素化合物、多座配位子

1. 研究開始当初の背景

高配位典型元素化合物の安定化のために、2座配位子を中心として多様な配位子が用いられてきたが、こうした既存の配位子では得られる化合物の構造に限界があった。そのため、新規な構造・反応性・物性を創出するには、特異な配座を強力に安定化しうる多座配位子の開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、既存の配位子では引き出せなかった高配位典型元素化合物の特性を発現させるために、特定の置換基が望みの位置を占拠する斬新な骨格を有する配位子を開発する。これらを用いて従来は構築不可能であった新たな構造・結合様式を持つ高周期典型元素化合物を合成し、新反応の開発、新物性の発現へと結びつける。

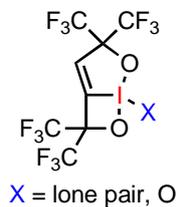
3. 研究の方法

斬新な骨格を有する特定位置占拠型配位子を開発し、中心典型元素を導入することで、新規高配位典型元素化合物の合成を達成した。水や空気に対して不安定な化合物については、グローブボックス中で取り扱った。化合物の構造決定等のために、多核種観測可能な FT-NMR や、ガスクロマトグラフ質量分析計をはじめとする測定機器類を頻繁に使用した。合成した配位子を導入した化合物の多くは希有な構造を有する化合物であるため、結晶構造を明らかにすることが重要である。結晶化方法の検討や、置換基の変更を行い、単結晶を得て構造解

析を行った。各種試剤との反応性を調べ、スペクトルの性質および理論計算と併せて結合様式や構造との関連性を解明した。

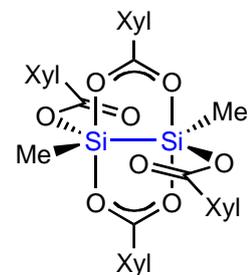
4. 研究の主な成果

(1) 新規平面型3座配位子を用いて、3配位超原子価ヨウ素化合物 (X = lone pair) およびその酸化体 (X = O) の安定化に成功した。酸化体は初めての脂肪族置換ヨージナンオキシドである



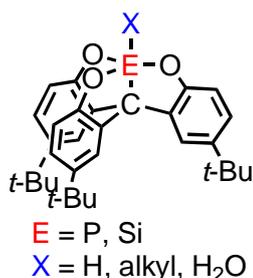
とともに、アルコールを穏和な条件でカルボニル化合物へと酸化する能力を有していることを明らかにした。爆発性を有しないため、従来のものよりも安全性に優れた超原子価ヨウ素酸化剤として、有用であることを明らかにした。

(2) 四つのカルボキシラト配位子を有するジシランを合成した。結晶中で二つのケイ素は5配位状態であり、ほぼ理想的な三方両錐構造をとることを明らかにした。カルボキシラト配位子の酸素原子



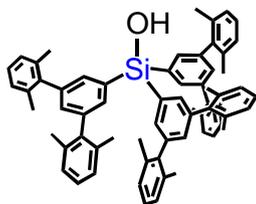
が二つのケイ素原子を架橋することで、残りの二つのケイ素-炭素結合および二つのケイ素-酸素結合を結晶状態で共平面上に固定することに成功した。

(3) すべてのエクアトリアル位とアピカル位を占拠することを目的とした剛直なトリアリールメチル型4座配位子を設計し、アトラン構造を有した新規超原子価リン化合物ならび

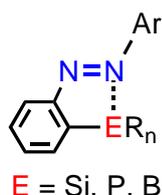


に超原子価ケイ素化合物の安定化に適用した。アトランの構造・反応性に重要な1位-5位間の渡環結合が、配位結合から共有結合へと置き換わることで、化合物の反応性が大きく変化することを見出した。特に、カルバホスファトランにおける結合定数の異常増大について、理論計算を用いて詳細に検討したところ、その特異な現象が4中心6電子結合という新たな結合様式に起因することを明らかにした。

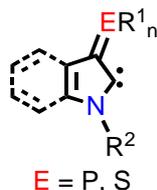
(4) シリカ担持ジルコニウム錯体によるオレフィン重合の活性種前駆体モデルとして、独自に開発したボウル型シラノールを用いることにより、ジアルキルビス(シラノラト)錯体ならびにそのカチオン性錯体を合成した。カチオン性錯体が助触媒非存在下でもエチレン重合活性を有することを見出し、重合反応の活性種であることを明らかにした。



(5) アゾベンゼンを配位子としてケイ素やリン原子上に導入し、光異性化反応を利用して、典型元素の配位状態を光スイッチすることに成功した。その研究過程で、ホウ素の導入により、従来は蛍光を発しないとされてきたアゾベンゼンが緑色の強い蛍光を示すことを見出し、史上最高の蛍光量子収率を示すアゾベンゼンの開発に成功した。



(6) 強力な電子供与能を持つ配位子の開発を目指してNHC (N-heterocyclic carbene) の窒素をイリド炭素で置き換えたアミノイリドカルベンを合成し、従来のNHCの中で、最も電子供与能が高いカルベンであることを実証した。



5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

本研究で独自に設計・開発した配位子を導入した化合物の構造や性質は、他に類をみないものである。新規な結合様式の提案や、有用な酸化剤の開発など、基礎化学、特に有機典型元素化学の分野において重要な知見を得ている。その結果、国内外に与えたインパクトは多大であり、研究成果が国内の新聞雑誌や、海外の研究紹介サイトでも紹介された。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線)

1. A Novel Bowl-Shaped Triarylphosphane with a Large Cone Angle: Synthesis and Crystallographic Analysis of the First [(PdX₂)₃(PR₃)₂]-Type Complex, Y. Ohzu, K. Goto, and **T. Kawashima**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5714-5717 (2003).
2. Water-Coordinated Neutral Silane Complex: A Frozen Intermediate of Hydrolysis of Alkoxysilanes, J. Kobayashi, K. Kawaguchi, and **T. Kawashima**, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16318-16319 (2004).
3. Fixation of Both O₂ and CO₂ from Air by a Crystalline Palladium Complex Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands, M. Yamashita, K. Goto, and **T. Kawashima**, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7294-7295 (2005).
4. Thermal and Photocontrol of the Equilibrium between a 2-Phosphinoazobenzene and an Inner Phosphonium Salt, M. Yamamura, N. Kano, and **T. Kawashima**, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11954-11955 (2005).
5. Reactivity of 1-Hydro-5-carbaphosphatranes Based on Tautomerization between Pentavalent Phosphorane and Trivalent Cyclic Phosphonite, J. Kobayashi, K. Goto, **T. Kawashima**, M. W. Schmidt, and S. Nagase, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3811-3820 (2006).
6. Reversible Photoswitching of the Coordination Numbers of Silicon in Organosilicon Compounds Bearing a 2-(Phenylazo)phenyl Group, N. Kano, F. Komatsu, M. Yamamura, and **T. Kawashima**, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7097-7109 (2006).
7. Synthesis of the Most Intensely Fluorescent Azobenzene by Utilizing the B-N Interaction, J. Yoshino, N. Kano, and **T. Kawashima**, *Chem. Commun.*, **2007**, 559-561.
8. Generation and Coordination Properties of a Carbene Bearing a Phosphorus Ylide: An Intensely Electron-Donating Carbene, S.-y. Nakafuji, J. Kobayashi, and **T. Kawashima**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1141-1144 (2008).

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/hetero/index.html>