

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

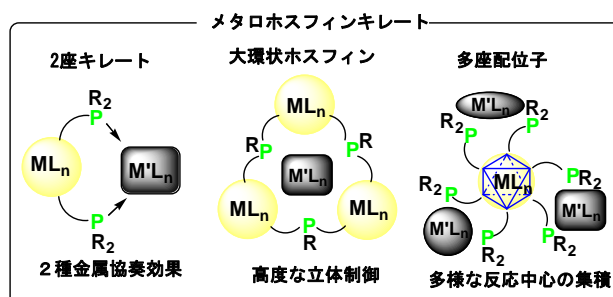
大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-3. 有機遷移金属化合物
小項目	2-3-5. 機能性リン配位子の合成

概要

キレートに遷移金属を組み込むことでキレート骨格がテトラヘドロンからポリヘドロンへと展開され従来のものでは実現困難な立体的・電子的機能の開発が可能になる。

メタロリンキレートは高い電子供与能を持つので、これを配位子とすれば反応活性な金属中心を創出できる。

また、多彩な立体化学を利用して、精密な立体制御も可能となる。さらに、多座配位子化すれば、多様な金属中心の集積化でき、多段階反応を可能にするモレキュラーファクトリーの構築も期待できる。

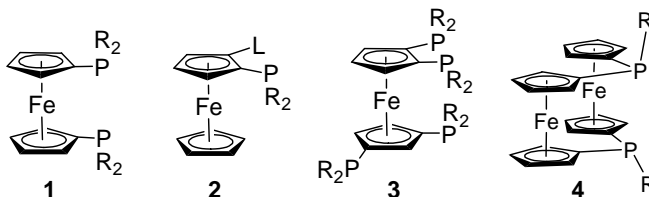


現状と最前線

キレートリン配位子は有機合成における金属錯体触媒の補助配位子として重要な位置を占めている。近年、典型元素のみから成っていたキレートに遷移金属を組み込むことで新しいカテゴリーを形成することが試みられている。これにより、キレート骨格がテトラヘドロンからポリヘドロンへと展開され、自由度が大幅に拡張される。また、遷移金属は複数の酸化状態を取りうることも、典型元素では実現困難な点である。このような観点から、キレート骨格に遷移金属が入ったメタロキレートは注目を集めているが、大部分がNとOが配位原子となったキレート配位子であり、リンが配位原子となったメタラホスフィンキレートは圧倒的に少ないのが現状である。

1) フェロセンを組み込んだリン配位子

1は、電子供与能の高い配位子として、2は不斉配位子として既に金属触媒の補助配位子として何れも盛んに研究されている。近年、多座リン配位子3や、フェロセンで2重架橋された4が報告され、



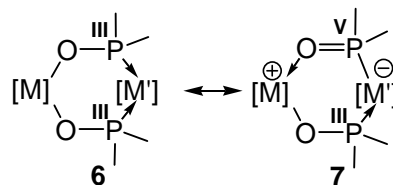
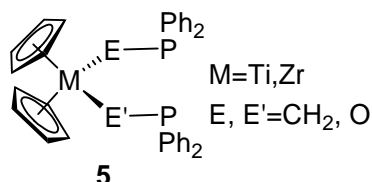
それぞれ複数個の金属を集積する機能や、より高い電子供与能が期待されている。

また、4のフェロセンとリンからなるユニットを拡張すると大環状多座ホスフィンとすることが出来る。この配位子では、金属により強固に結合するとともに立体制御できると期待できる。

2) メタラジホスフィンキレート

キレート骨格のメンバーが遷移金属となった5は、E=CH₂のものが70年代より知られてきたが、最近E=Oのものが報告された。この場合、金属に配位すると6の構造だけでなく7の寄与も期待できるのでキレー

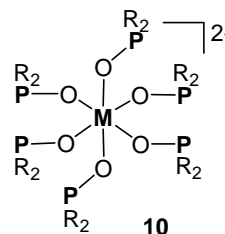
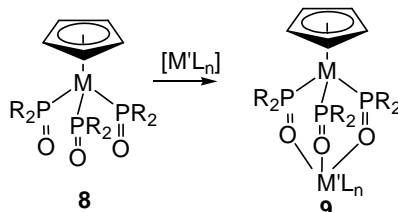
トとしてよりσ供与性が高まると期待できる。また、Cp環も種々修飾可能なので



新しい展開が期待できる。

3) 多座メタロホスフィン

3座のメタロホスフィン骨格がKlauei配位子8から得られる。しかしながら8の中心金属は、限られたものしか利用可能でないため、より一般的な多座ホスフィンとして10のようなものが新たな合成ターゲットにすえられている。



将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

1) メタロホスフィンキレートの高い電子供与性を生かして電子リッチなメタル中心を作り出し、一般には反応不活性な反応基質の活性化の実現

2) メタロキレートに組み込まれた金属中心の多様な立体化学を利用した、基質の精密な立体認識と高立体選択的反応の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1) 多座メタロホスフィンを架橋の核として、多元金属多核錯体を合成し、各金属に特有な反応を組み合わせることで、多段階反応を可能にするモレキュラーファクトリーの開発

2) 多座メタロキレートに自己集積化機能をもたせ、ナノスケールサイズの多座メタロキレート開発し、反応活性金属ナノ粒子を保護するナノ配位子の構築する

キーワード

メタラジホスフィンキレート、大環状リン配位子、多座メタロホスフィン
フェロセノホスフィン

(執筆: 水田 勉)