

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		リン化合物の特性を活用した水分子中の水素の極性変換とヒドリド還元反応への応用			
研究テーマ (欧文) AZ		Polarity Inversion of a Hydrogen Atom of Water Molecules by Taking Advantage of Phosphorus Compounds, and Application to Hydride Reduction Reactions			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓)カノウ	名)ナオカズ	研究期間 B	2009 ~ 2011 年
	漢字 CB	狩野	直和	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	Kano	Naokazu	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学大学院理学系研究科化学専攻・准教授			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>水分子の水素は酸素-水素間の分極が大きいためプロトンとして振る舞い、ヒドリドとして利用することは不可能であった。本研究では、二つのリン-水素結合を有する6配位アート型リン化合物を合成し、その互変異性を利用して水分子中の水素原子の極性をプロトン性からヒドリド性へと変換することを目的として検討を行った。リン原子の6配位状態を安定化する電子求引性二座配位子をリン原子に二組導入し、さらにリン原子上に二つの水素原子を有する6配位リン化合物を合成したところ、溶媒等の合成条件の違いに応じて、二種類の異性体を作り分けることが出来た。二つの異性体の構造は、各種スペクトル解析ならびに X 線結晶構造解析によって明らかにした。得られた6配位リン化合物の反応性を検討したところ、メタノール中で一方の異性体へと異性化することを見出し、理論計算からも相対的な安定性が裏付けられた。二つの異性体のいずれも、リン原子上の水素原子が水分子の水素原子とプロトン交換することがわかった。また、カルボニル化合物をヒドリド還元することができた。二つの異性体の一方は、プロトン交換およびヒドリド還元の一つの反応のいずれにおいても、もう一方の異性体よりも温和な条件で進行し、より高い反応性を示すことがわかった。二つの異性体の反応性の差は、理論計算によって示される中間体の安定性の差によって説明できた。上記のプロトン交換とヒドリド還元の一つの反応をワンポットで行うことにより、水分子の水素の極性変換によって、水分子をヒドリド源として利用するカルボニル化合物の還元反応を実現できた。さらに水分子の代わりに重水分子を使うことにより、重水分子を重水素源とする求核的な重水素ラベル化に成功した。</p>					
キーワード FA	リン化合物	極性変換	重水素化	ヒドリド還元	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Isolation of a Metastable Geometrical Isomer of a Hexacoordinated Dihydrophosphate: Elucidation of Its Enhanced Reactivity in Umpolung of a Hydrogen Atom of Water							
	著者名 ^{GA}	H. Miyake, N. Kano, T. Kawashima	雑誌名 ^{GC}	Inorganic Chemistry					
	ページ ^{GF}	9083~9089	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	50
雑誌	論文標題 ^{GB}	Umpolung of a Hydrogen Atom of Water by Using a Hexacoordinated Phosphate and Its Application to Deuteride Reduction Reactions of Carbonyl Compounds							
	著者名 ^{GA}	H. Miyake, N. Kano, T. Kawashima	雑誌名 ^{GC}	Journal of the American Chemical Society					
	ページ ^{GF}	16622~16623	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	131
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Two of five conceivable geometrical isomers of a hexacoordinated dihydrophosphate bearing two sets of a bidentate ligand were investigated. X-ray crystallographic analysis of both of isomers revealed their octahedral geometries of C2 and C1 symmetry, respectively, which were consistent with the NMR spectra. The isomer of C1 symmetry underwent both hydride reduction of an aldehyde and proton exchange with water at room temperature in DMSO without any additive. A one-pot reaction of both of the reactions of with D₂O and an aldehyde or a ketone under the above conditions proceeded successfully to give the deuterated alcohol. Thus, umpolung of a hydrogen atom of water with the isomer of C1 symmetry was achieved under much milder conditions than those used in the reaction with another isomer of C2 symmetry. Quantitative isomerization of the isomer of C1 symmetry to the other isomer occurred in methanol at room temperature. Calculations on the five conceivable geometrical isomers of the anionic part of the dihydrophosphate revealed their relative stability, which reasonably explained the isomerization, and the larger negative charge at the atoms located at the trans positions of the oxygen atoms. The smaller coupling constants of the P-H and P-C bonds located at the rear of an oxygen atom in the NMR spectra resulted in the smaller s character of these bonds. The differences in both hydride-donation and proton-exchange reactivities between the two isomers could be explained by the differences in the atomic charge of the hydrogen atom and the stability difference of the initially formed phosphorane intermediates, respectively.