

しなやかな π 配位子 —重原子上の置換基に応じて自在に構造を変化させることに成功—

概要

今日隆盛を誇る有機金属化学の源流は、1951年に合成され、最終的に1956年にその構造が明らかにされた、鉄がシクロペンタジエニル配位子によりサンドイッチされた構造をもつフェロセンの発見に遡る。このシクロペンタジエニル配位子は5つの炭素からなるアニオン性配位子であり、ベンゼンと同様に芳香族性を有するために、常に平面構造をとることが知られている。一方、その骨格を構成する炭素を同族で高周期の元素に置き換えたアニオン性配位子の研究はほとんどない。わずかに知られているのは、骨格にケイ素やゲルマニウムを含むアニオン性配位子で、それらは確かにシクロペンタジエニル配位子と同様に平面構造を保ったまま遷移金属をサンドイッチすることであるが、合成上の制約から重元素上の置換基の種類が限られていたために、その平面構造が重元素を含む配位子の本質なのかどうかはわかっていなかった。

今回、筆者らが既に報告しているスズを骨格に含むアニオン性配位子を利用して合成したアニオン性ルテノセンと求電子試薬との反応により、重原子であるスズ上に自在に置換基を導入することに成功した。その構造を調べたところ、スズ上の置換基に応じて、アニオン性配位子の構造がよく知られている平面構造からゆがんだ構造まで変化することを明らかにした。つまり、重原子を骨格に含むアニオン性配位子は、炭素とは異なり、置換基に応じてしなやかな構造をとることが明らかになった。本成果は、2015年7月13日に、イギリス王立化学会の雑誌 Dalton Transactions 誌のオンライン速報版として公開され、本誌刊行の際には、その研究内容が Inside Front Cover で紹介されることが決まっている。

1. 研究の背景

今日隆盛を誇る有機金属化学の源流をさかのぼると、1951年に合成され、最終的に初めての π 錯体、つまり遷移金属錯体が2つのアニオン性芳香族配位子に挟まれたサンドイッチ型遷移金属錯体であるフェロセン(図1)の発見にたどり着く。ここで配位子として用いられているシクロペンタジエニルアニオン(図1)は6つの π 電子から構成された芳香族化合物であり、その性質上、平面構造をとっている。その後、炭素上に様々な置換基が導入された類縁体が金属の配位子として用いられてきたが、骨格炭素そのものをほかの原子に置き換えた配位子の研究はほとんどなかった。

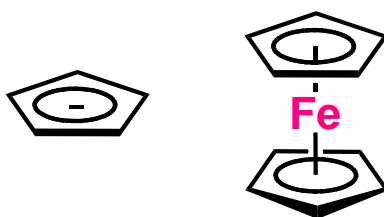


図1. シクロペンタジエニルアニオン(左)とフェロセン(右)

一方、1990年代初めから、芳香族化合物の骨格を構成する炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、その芳香族性が変化するのかどうかを調べる研究が盛んになり、炭素をケイ素やゲルマニウムに置き換えても芳香族性が発現することが明らかになった。筆者はさらに高周期の元素の化学に挑戦し、2005年にはスズを骨格に含む芳香族化合物を世界に先駆けて初めて合成した(図2)。さらに2010年には、究極の高周期元素である鉛を骨格に含んでも芳香族性が発現することを明らかにし、その論文はサイエンス誌に掲載された(図2)。

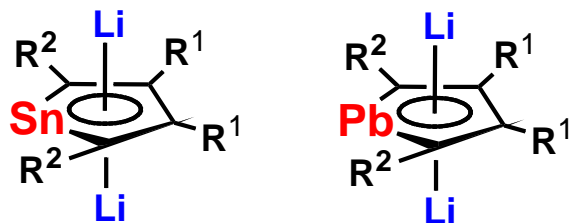


図2. 筆者らが合成したスズや鉛を骨格に含む初めての芳香族化合物

このような背景の下、骨格に高周期元素を含む芳香族化合物を金属の配位子とする研究も始まった。1993年にゲルマニウムを骨格に含むアニオン性芳香族化合物を配位子とした初めてのサンドイッチ型金属錯体(図3)が合成されて以来、今日まで様々なサンドイッチ型錯体が合成されているが、いずれの場合もその配位子は平面構造をとり、合成上の制約から、重原子上の置換基はケイ素置換基に限られていた。

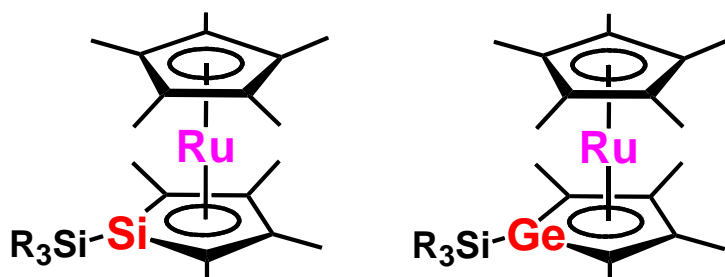


図3. 研究の初期に報告されたケイ素やゲルマニウムを骨格に含む配位子を用いたサンドイッチ型錯体

筆者らもこのようなサンドイッチ型錯体の合成研究に着手し、昨年、スズを骨格に含むアニオン性芳香族配位子を有する初めてのサンドイッチ型錯体の合成を報告している(図4)。

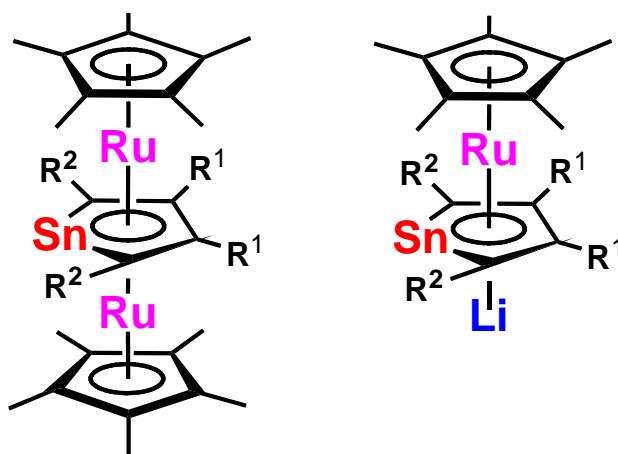
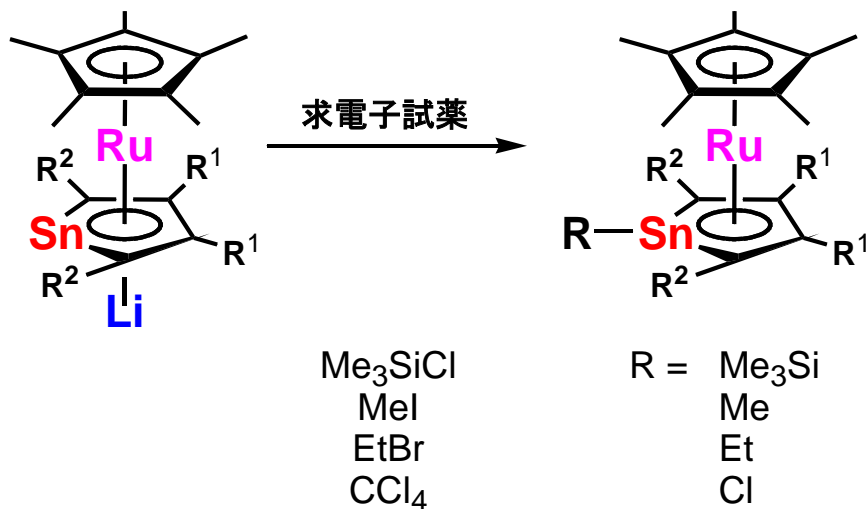


図4. 筆者らが合成した初めての中性トリプルデッカー型錯体(左)とアニオン性ルテノセン(右)

今回、このアニオン性ルテノセン錯体(図4右)に求電子試薬を作用させ、スズ上に様々な置換基を有するサンドイッチ型錯体を合成することに成功した。さらにスズ上の置換基に依存して、配位子の構造がしなやかに変化し、平面からゆがんだ構造までもとり得ることを初めて明らかにした。

2. 研究内容と成果

アニオン性ルテノセン錯体に塩化トリメチルシラン、ヨードメタン、ブロモブタン、及び四塩化炭素を作用させたところ、それぞれスズ上にトリメチルシリル基、メチル基、エチル基、及び塩素が導入され、対応するサンドイッチ錯体を合成することに成功した(スキーム1)。それらの分子構造をX線構造解析により調べたところ、スズ上の置換基がトリメチルシリル基、エチル基、塩素となるにつれて、スズを含む配位子の構造が平面構造からゆがんだ構造に変わることがわかった(図5)。



スキーム1. 新しいルテノセン型サンドイッチ錯体の合成

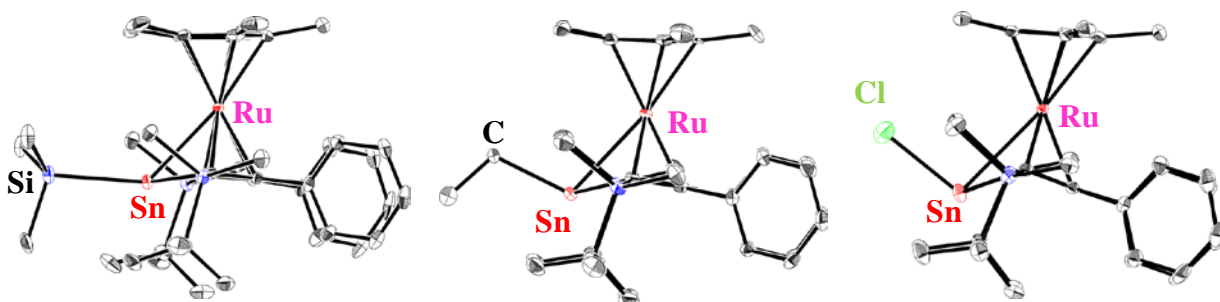


図5. 新しいルテノセン型サンドイッチ錯体の構造。左:スズ上の置換基がケイ素官能基;中央:スズ上の置換基が炭素官能基;右:スズの置換基が塩素

スズに直結する原子がケイ素から塩素になるにつれてその電気陰性度が大きくなるために、スズは陽性となる。そこで、その電氣的陽性を打ち消すために、スズの周りに電子を局在化させようとする。そのため、スズ上が塩素の場合、配位子は大きくゆがんでスズは金属と相互作用しない構造をとる。一方、ケイ素置換基を有する化合物の場合、スズ上に電子を局在化させる必要がないので、その電子は五員環上に非局在化することができるので、配位子は平面構造となる。スズ上の置換基が炭素官能基の場合、配位子は中間のわずかにゆがんだ構造をとる。

また、理論計算により、このような構造変化には立体的な要因も重要であることがわかった。スズ上がたとえ炭素官能基であっても、置換基がかさ高いと、立体混雑を避けるために配位子は平面に近い構造になることがわかった。

従って、スズを骨格に含むアニオン性芳香族配位子は、置換基の電氣的性質とかさ高さに応じて、平面構造からゆがんだ構造にまで、しなやかに構造変化することがわかった。この性質は従来の炭素のみからなる配位子ではありえなかった新しい現象であり、学術的に非常に価値の高い知見である。重原子の導入は、従来の炭素化学では見られなかった新現象をもたらす、ともいえる。

3. 今後の期待

置換基の電気的性質やかさ高さに応じて配位子の構造が変わることは、その配位子を有する金属錯体の性質も変化することを意味する。そのことを利用して、金属錯体の物性や触媒能の微妙なコントロールが可能になると期待される。また、長年用いられてきた炭素のみからなるアニオン性芳香族配位子とは異なる性質がみつかったので、望みの物性や触媒能を発現させるために重原子を利用する研究が盛んになる可能性がある。

4. 原論文情報

"Diverse coordination modes in tin analogues of a cyclopentadienyl anion depending on the substituents on the tin atom" Takuya Kuwabara, Marisa Nakada, Jing Dong Guo, Shigeru Nagase, Masaichi Saito, *Dalton Transactions*, DOI: 10.1039/C5DT02202A.

5. 用語解説

芳香族化合物: ベンゼンに代表される、 $4n+2$ 個の π 電子をもった環状化合物で、特異な安定性や反応性を有している。

配位子: 電気陽性な金属原子に電子を与えながら結合する置換基のこと。

アニオン: 電気的に負に帯電している化学種のこと。

ルテノセン: フェロセンにおける鉄原子がルテニウム原子に換わった化合物のこと。

局在化: その場所に留まっていること。

問い合わせ先

埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門

教授 斎藤 雅一

TEL 048-858-9029

e-mail: masaichi@chem.saitama-u.ac.jp

本件発信元

〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 2 5 5

国立大学法人埼玉大学 総務部総務課広報室 (富田、日吉)

TEL :048-858-3932・3927 FAX:048-858-9057 e-mail:koho@gr.saitama-u.ac.jp