

平成 28 年 9 月 9 日

ゼロ価典型元素の新しい安定化の方法の発見 — 典型元素化合物を触媒として利用できる新しい可能性を提示 —

1 概要

最近の日本人研究者のノーベル賞受賞にも繋がった遷移金属錯体を用いる触媒反応において、共有結合をもたずに電荷もないゼロ価の遷移金属を含む中間体が触媒反応の活性種となる多くの例が知られている。一方、遷移金属よりも一般に豊富に存在する典型元素を触媒とする反応を開発することは、省資源の観点から、持続可能な社会の構築に向けて重要な課題となっている。そのような反応を開発するうえで、ゼロ価の典型元素を含む化学種は触媒反応の鍵中間体となる可能性が高いので、その研究は重要である。これまで、いくつかのゼロ価典型元素化学種が安定な化合物として合成・単離されているが、その安定化の手法は、遷移金属の錯体の配位子としても重要な *N*-ヘテロ環状カルベンやホスフィンによる σ 型の電子供与によるものに限られていた。

今回、筆者らが既に報告しているスズを骨格に含むジアニオン性芳香族化合物とハフニウム試薬との反応を検討し、得られた錯体の電子状態を調べたところ、これまでに例のない、ゼロ価状態のスズがブタジエンが関与した π 型の電子供与により安定化された化合物であることを明らかにした。この成果は、ゼロ価典型元素化学種を π 型の電子供与で安定化させることが可能であることを示した初めての例である。またこの化合物は、遷移金属錯体ではよく知られているものの、典型元素ではほとんど知られていないブタジエン錯体としても意義深い化合物である。本成果は、2016 年 8 月 11 日、アメリカ化学会の雑誌 *Journal of the American Chemical Society* 誌(インパクトファクター: 13.0)に受理され、オンライン速報版に掲載された。また Wiley 社の *ChemistryReviews* に研究内容が紹介された。

2 研究の背景

遷移金属錯体を触媒とする合成反応の研究は、最近の鈴木章、根岸英一両先生のノーベル賞受賞からもわかるように、今日隆盛を誇る研究分野の一つである。その触媒反応の多くの場合において、中心金属が共有結合をもたず、かつ電荷ももたないゼロ価遷移金属化学種は重要となる鍵中間体となっている。ゼロ価金属錯体に基質が反応して酸化的付加を起こし、遷移金属が2価に変わり、その後、反応が進行して還元的脱離が起こり、最終的に生成物とゼロ価金属錯体が再生する(図1: 例として鈴木-宮浦クロスカップリングの触媒サイクルを挙げた)。

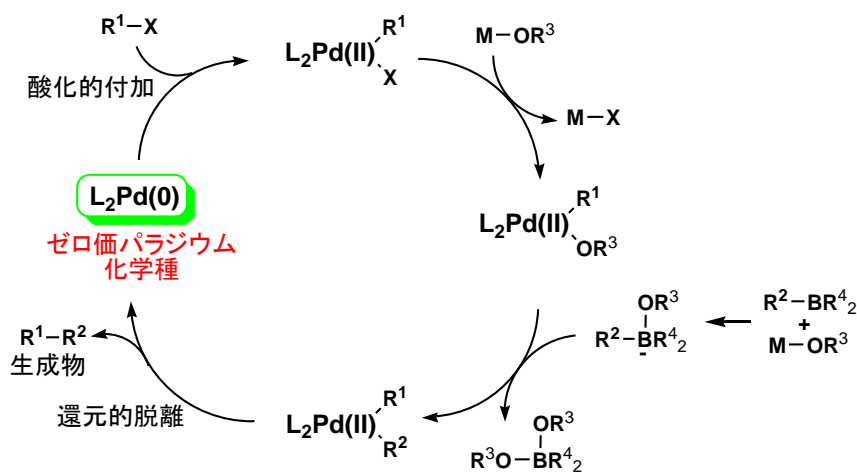


図1. 鈴木-宮浦クロスカップリングの触媒サイクル。

一方、一般に遷移金属くらべて安価で地球上に豊富に存在する典型元素を有する化合物を触媒とする反応は、基礎化学的に意義深いだけでなく、持続可能な社会の構築に繋がるという点でも重要で

理論計算により得られた最安定構造は、X線構造解析により得られた実際の分子構造をよく再現していた。そこでその最安定構造の分子軌道図を調べたところ、スズ上には s 軌道に收容されている非共有電子対のほかに、p 軌道に非共有電子対が存在することがわかった。p 軌道に非共有電子対が存在することは、スズがゼロ価状態をとっていることにほかならない(図4)。また、ゼロ価状態を安定化させるために必要な残りの4電子は、ブタジエンが π 型の4電子供与体として機能することによって与えられていることがわかった。このことは、化合物2が 14 族元素のゼロ価状態を π 型の電子供与で安定化させた初めての例であることを示している。さらに、典型元素に対してブタジエンが π 型に配位した例は、我々の知る限り、一例しか知られていない⁽³⁾。遷移金属化合物でできることを典型元素化合物でもやってみよう⁽⁴⁾、という最近注目されている観点から、遷移金属化学ではよく知られているブタジエンの π 型配位が典型元素化合物でも起こることを示した例としても、化合物2は意義深い。

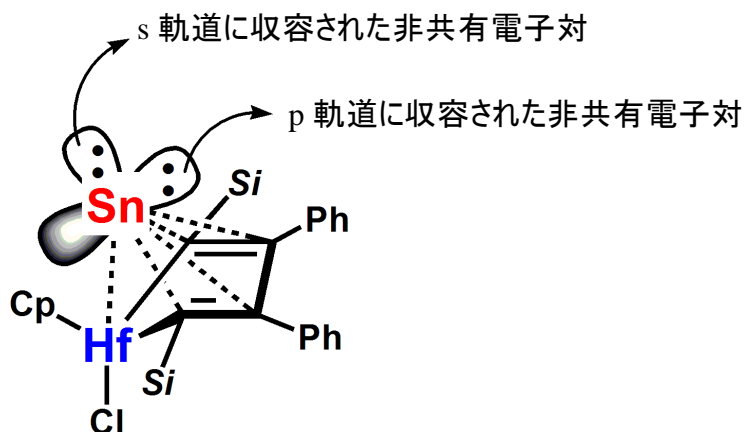


図4. 化合物2のスズがゼロ価であることのイメージ図。スズ周りには4つの価電子があり、残りの4電子がブタジエンから供給されている。

4 今後の期待

ブタジエンによる π 配位は、 σ 型の配位よりも弱いと考えられるので、これまでに知られているゼロ価典型元素化学種に比べて反応性が高いと予測される化合物2のゼロ価スズを利用した新しい触媒反応の発見が期待される。また、これまでにほとんど知られていない典型元素のブタジエン錯体の化学が進展する可能性がある。

5 原論文情報

"(η^4 -Butadiene)Sn(0) Complexes: A New Approach for Zero-valent p-Block Elements Utilizing a Butadiene as a 4π -Electron Donor"

Takuya Kuwabara, Marisa Nakada, Jumpei Hamada, Jing Dong Guo, Shigeru Nagase and Masaichi Saito
Journal of the American Chemical Society, in press. DOI: 10.1021/jacs.6b07304

論文が紹介された Wiley 社 *ChemistryReviews* のサイト:

http://www.chemistryviews.org/details/news/9745121/New_Type_of_Zero-Valent_Tin_Compound.html

6 参考文献

(1) Wang, Y.; Xie, Y.; Wei, P.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Robinson, G. H. *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.

(2) (a) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Chem. Commun.* **2002**, 1002-1003; (b) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6553-6556; (c) Kuwabara, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Minoura, M.; Herber, R. H.; Saito, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 2910-2913.

【本件リリース先】
埼玉県県政記者クラブ



埼玉大学広報渉外室

TEL : 048-858-3932

FAX : 048-858-9057

e-mail : koho@gr.saitama-u.ac.jp

PRESS RELEASE

(3) Holtmann, U.; Jutzi, P.; Kühler, T.; Neumann, B.; Stammner, H.-G. *Organometallics* **1999**, *18*, 5531-5538.

(4) Power, P. P. *Nature* **2010**, *463*, 171-177.

7 用語解説

価電子: 原子の最外殻電子数のこと。

オクテット則: 価電子が8つになると、閉殻構造となって安定な状態になる、という規則。

非共有電子対: 結合に関与しない電子対

—問い合わせ先—

埼玉大学理工学研究科

担当教員 斎藤雅一

TEL 048-858-9029 / FAX 048-858-9029

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