

平成29年2月 17 日

鉛を骨格に含んだ芳香族配位子によるサンドイッチ錯体の合成 — 重元素の導入という新しい物性発現手法を提示 —

1 今回の成果のポイント

- ・ 世界で初めて、炭素と鉛が共存する配位子を用いたサンドイッチ錯体の合成に成功。
- ・ 鉛原子の導入による特異な性質の解明に成功。
- ・ 機能性材料や触媒の新しい設計指針が提示された。
- ・ 本成果を活かした新しい機能性材料や触媒の誕生が大きく期待される。

2 概要

1951年に合成され、その構造が1953年に明らかになったフェロセンは、遷移金属原子に対して2つのアニオン性有機 π 電子系がサンドイッチ型に配位するという、それまでにはない結合様式をもった化合物である。この発見が有機金属化学という学問を生み、今日、このようないわゆるサンドイッチ錯体は構造化学として興味深いだけでなく、様々な合成反応の触媒として、または機能性物質の構成単位として重要な化合物群の一つとなっている。このような構造を可能にするには、フェロセンにおけるシクロペンタジエニルアニオンのような芳香族性を有する配位子と、適切な価数をもつ金属原子が必要である。一方、このような芳香族配位子の骨格を構成する元素は主に炭素を中心とした第2周期の元素であった。1990年頃から、この骨格炭素を同族で高周期元素に置き換えた芳香族性配位子が合成され、1994年までにケイ素やゲルマニウムを骨格に含んだ配位子をもつサンドイッチ錯体が合成された。さらに高周期である第5周期のスズを骨格に含んだ芳香族配位子をもつサンドイッチ錯体の合成は、30年も経った2014年に報告されたが、第6周期の鉛を骨格に含んだ芳香族配位子の研究は全くなかった。

今回、筆者らが既に報告している鉛を骨格に含んだ芳香族配位子とルテニウム試薬の反応を検討したところ、鉛を骨格に含んだ芳香族配位子がルテニウム原子をサンドイッチした、これまでに例のない構造をもつ化合物の合成に成功した。また、この化合物から種々の錯体を合成し、究極の重原子である鉛を骨格に組み込んだことによって初めて構築することができた特異な電子状態を明らかにした。この成果は、重原子を導入することによってこれまでにはない電子状態を創りあげることが可能であることも示しており、新しい物性化学を生み出すための一指針も提示している。本成果は、2017年2月11日、英国王立化学会の雑誌 *Chemical Science* 誌(インパクトファクター:9.1)に受理され、オンライン速報版に掲載された。

3 研究の背景

今日隆盛を誇る有機金属化学の研究は、新しい構造を生み出す基礎研究にとどまらず、合成した新しい化合物を触媒に用いたり、機能性材料の構成単位として用いる研究にもおよんでいる。この学問分野の誕生の契機となったのが、1951年に合成され⁽¹⁾、その構造が1953年に明らかになった⁽²⁾フェロセンの発見である。フェロセンは、遷移金属原子である鉄原子に対して2つのアニオン性有機 π 電子系がサンドイッチ型に配位するという、それまでにはない結合様式をもった化合物であった。この化合物がどれほどのインパクトを与えたかについては、1973年にフェロセンの構造を最初に推定したフィッシャーやウィルキンソンにノーベル化学賞が授与されたことから想像できる⁽³⁾。このフェロセンを構成する配位子はシクロペンタジエニル(Cp)アニオンとよばれ、その骨格は5つの炭素原子から成り、ベンゼンと同様な芳香族性を有する(図1)。

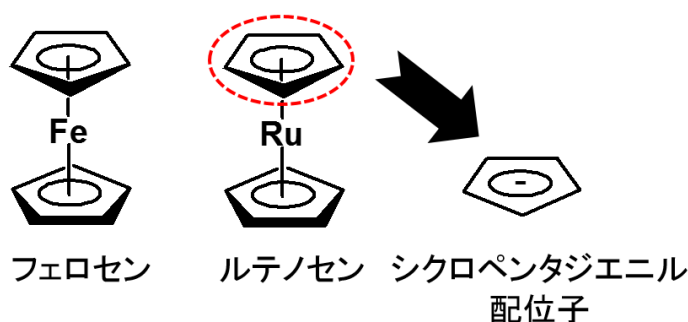


図1 代表的なサンドイッチ錯体とそれを構成する配位子

このような骨格を構成する炭素原子を同族で高周期の元素に置き換えると、重元素の効果により電子のエネルギーが上昇し、炭素のみからなる配位子を有するサンドイッチ錯体とは異なった性質が発現する、と考えられる。このような観点から、1990年頃から Cp⁻ アニオンの骨格をケイ素やゲルマニウムに換えた配位子が合成され、これらを用いたサンドイッチ錯体が報告された⁽⁴⁾(図2)。これらの錯体は、フェロセンよりも酸化されやすいという、新しい性質を有していることも明らかになった。従って、ゲルマニウムよりもさらに高周期のスズや鉛を骨格に組み込むと、さらに酸化されやすいという新しい性質の発現が期待される。このような性質は、新しい機能性材料の構成単位や触媒としても活かすことができる、と考えられる。

ごく最近、筆者らはスズを配位子の骨格に含む初めてのサンドイッチ錯体の合成に成功した⁽⁵⁾(図3)。この化合物はケイ素やゲルマニウムを配位子の骨格に含むサンドイッチ錯体よりもいっそう酸化されやすいという、新しい性質を有していることを見いだした。このことを参考にする、スズを鉛に置き換えると、究極的に酸化されやすい錯体が誕生する可能性がある。

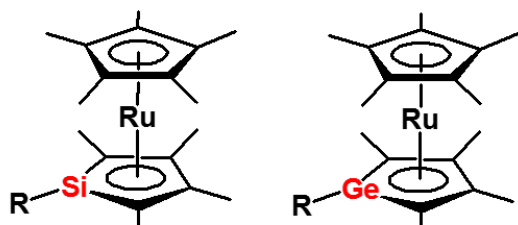


図2 ケイ素やゲルマニウムを配位子の骨格に含む最初のサンドイッチ錯体

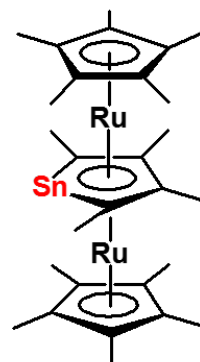


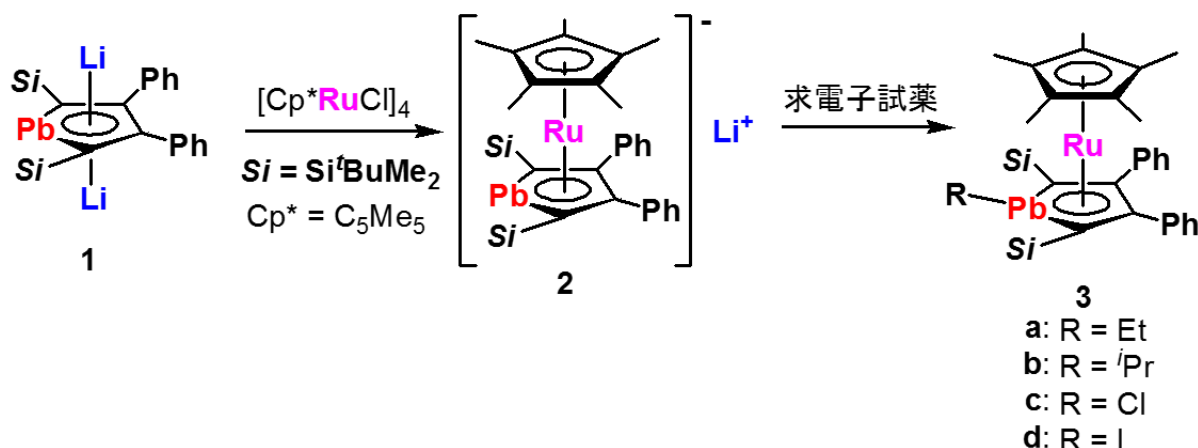
図3 スズを配位子の骨格に含む最初のサンドイッチ錯体(筆者らが報告)

今回、我々が独自に合成した骨格に鉛を含むジリチオプルンボール¹⁽⁶⁾を配位子としたサンドイッチ錯体²の合成に初めて成功した。この錯体の反応性を調べたところ、様々な錯体に誘導できることを見いだした。それぞれがスズ上に同じ置換基をもつ錯体に比べて酸化されやすく、重原子の導入が新しい物性を導き出すことを明らかにした。

4 研究内容と成果

ジリチオプルンボール¹にルテニウム試薬を作用させたところ、プルンボール環がルテニウムに対してハプト5の形式(フェロセンにおける Cp⁻ 配位子と同じ形式)で配位したサンドイッチ錯体²の合成・単離に成功した(スキーム1)。

PRESS RELEASE



スキーム1 鉛を配位子の骨格に有する初めてのサンドイッチ錯体の合成と反応

さらに得られたサンドイッチ錯体2と求核試薬の反応を検討したところ、反応は予想通りに鉛上で進行し、鉛上に種々の置換基を有する錯体3の合成・単離にも成功した(スキーム 1)。得られた錯体3の電気化学的性質を調べたところ、スズ上に同じ置換基を有する錯体よりも酸化されやすいことがわかった。

このように炭素原子の一つを重原子に換えるという単純な分子変換により、これまでにはない電子状態を有する錯体の合成に成功した本成果は、新しい機能性材料や触媒の設計のための新しい指針を示しており、基礎化学分野のみならず応用への波及効果が期待できる。

5 今後の期待

得られた錯体の酸化体は電子スピンをもつ化学種になるので、これを用いた新しい電導性が興味深い。特に、配位子と遷移金属原子を介した新しい電導パスの発見につながる可能性がある。また、これらの錯体を触媒として用いた新しい反応の発見に繋がる可能性がある。

6 原論文情報

"Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex Bearing an Aromatic π -Ligand with the Heaviest Group 14 Element"

Marisa Nakada, Takuya Kuwabara, Shunsuke Furukawa, Masahiko Hada, Mao Minoura and Masaichi Saito, *Chemical Science*, in press. DOI: 10.1039/C6SC04843A

7 参考文献

- (1) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, 168, 1039.
- (2) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. *Nature* **1953**, 171, 121.
- (3) http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/
- (4) (a) Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Ostrander, R. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1744; (b) Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8428; (c) Saito, M.; Yoshioka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 765.
- (5) Kuwabara, T.; Guo, J. D.; Nagase, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Saito, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13059.
- (6) (a) Saito, M.; Sakaguchi, M.; Tajima, T.; Ishimura, K.; Nagase, S.; Hada, M. *Science* **2010**, 328, 339; (b) Saito, M.; Nakada, M.; Kuwabara, T.; Minoura, M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4674.

8 用語解説

π 電子系: 主に炭素-炭素二重結合が集まった化合物群のこと。

芳香族性: ベンゼンに代表される芳香族化合物の特異な安定性や反応性の原因となる性質。

求電子試薬: 電子密度が高い原子と反応する試薬のこと。

【本件リリース先】
埼玉県県政記者クラブ

PRESS RELEASE



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

－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