

平成 29 年 4 月 11 日

## 重元素導入による芳香族性の概念拡張に関する $\pi$ 電子系の研究 —理工学研究科 齋藤雅一教授が平成29年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)を受賞—

### 1 受賞の概要

理工学研究科物質科学部門の齋藤雅一教授が「重元素導入による芳香族性の概念拡張に関する $\pi$ 電子系の研究」という業績により、埼玉大学の推薦を受けて平成29年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)を受賞しました。文部科学省では、科学技術に関する研究開発、理解増進等において顕著な成果を収めた方々の功績を讃えることにより、科学技術に携わる方々の意欲の向上を図り、我が国の科学技術水準の向上に寄与することを目的とした科学技術分野の文部科学大臣表彰を定めています。今回の齋藤教授の受賞は、このうちの顕著な功績をあげた者を対象とした「科学技術賞」の中でも研究部門(ほかに開発部門、科学技術振興部門、技術部門と理解増進部門があります)での受賞(今年度の研究部門の受賞対象は42件)になります。

### 2 受賞研究の概要

1825年にファラデーによって発見され、1865年にケクレによってその構造が提案されて以来、ベンゼンのもつ特異な性質は芳香族性として説明され、現在、この概念は、自然科学の世界で最重要概念の一つとなっている(チャート1)。1990年後半より、芳香族化合物の骨格炭素の代わりに同族で高周期のケイ素やゲルマニウムを骨格に組み込んでも芳香族性が発現することが明らかになった。しかし、さらに高周期のスズや鉛を組み込んだ系の研究はなかった。

齋藤教授は世界に先駆けてこの問題に取り組み、2005年にスズと炭素からなる骨格を有する初めての芳香族化合物<sup>(1)</sup>、さらに2010年にはスズと鉛からなる骨格を有する初めての芳香族化合物の合成・単離および分子構造の解明に成功した<sup>(2)</sup>(図1)。特に2010年の成果は論文が *Science* 誌に掲載され、その紹介記事が *Nature* 誌などの海外のメディアで紹介されるなど、大きな反響をよんだ。

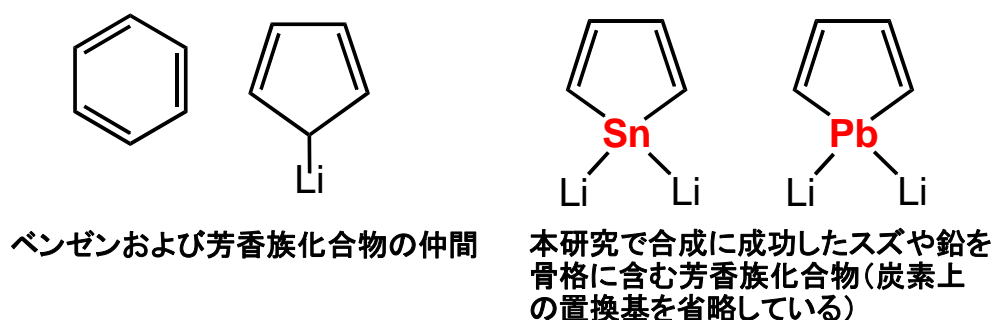


図1. 自然科学において重要な芳香族化合物とその重元素類縁体

芳香族化合物は遷移金属錯体の配位子になることが知られている。特に、アニオン性芳香族化合物であるリチウムシクロペンタジエニドがFe(II)の配位子となって生じるフェロセンは有機金属化学という新しい分野をもたらした。今日、フェロセンに代表されるサンドイッチ化合物は物性化学や触媒化学など、広い分野に必須の化合物群となっている。

齋藤教授は自らが合成したスズと炭素からなる骨格を有する芳香族化合物が「ジ」アニオン性であることに着目し、これらを遷移金属錯体の配位子として用いたところ、トリプルデッカー型サンドイッチ化合物の合成・単離に成功した<sup>(3)</sup>(図2)。また、この研究の過程で、典型元素のゼロ価状態が $\pi$ 配位により安定化された初めての化合物の合成・単離にも成功した(図3)<sup>(4)</sup>。一般に、典型元素は $\sigma$ 電子によ

## PRESS RELEASE

る共有結合や配位結合を形成する。一方、遷移金属には $\pi$ 電子による配位、という結合様式が存在する(図4)。この成果は、遷移金属では当たり前に存在する $\pi$ 配位の概念が、典型元素化合物にも適用できることを示したものであり、基礎学術として非常に意義深いと認められ、Wiley社の *ChemistryViews* でも紹介された。

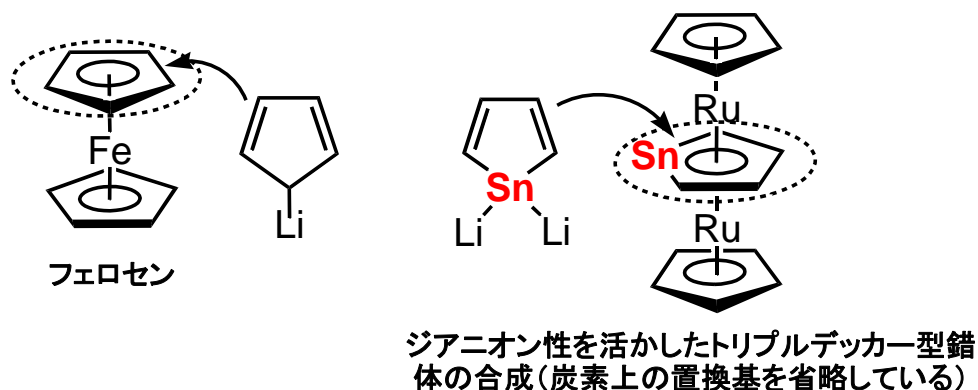


図2. フェロセンとトリプルデッカー型錯体

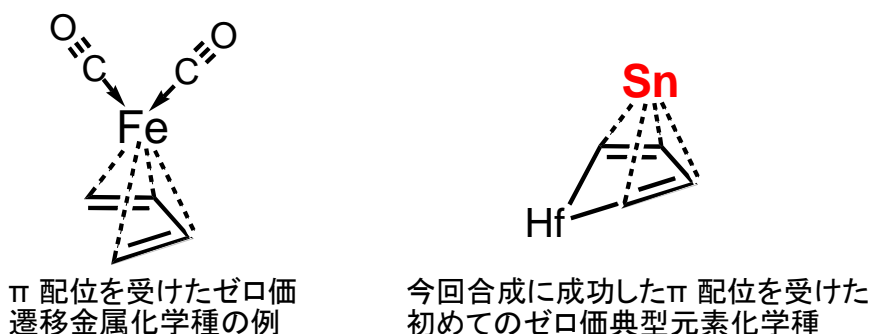


図3.  $\pi$  配位を受けた典型元素と遷移金属のゼロ価化学種

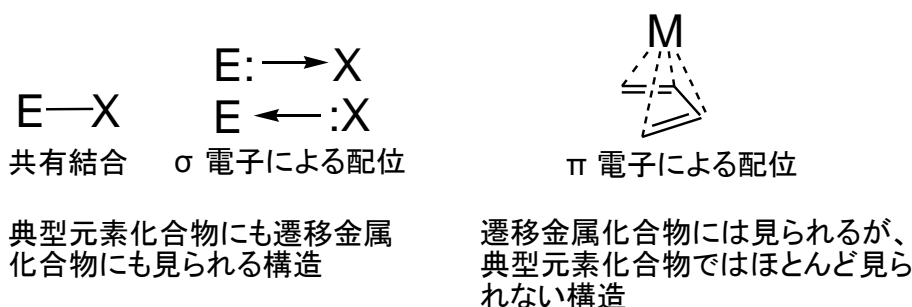


図4. 典型元素と遷移金属の結合様式の特徴

### 3 今後の期待

研究例が非常の少ない重元素を導入したことにより、従来の常識に囚われない新しい現象を発見したので、炭素から鉛までを包括的に理解する分子理論の誕生を触発するという、化学の革新に繋がる波及効果がある。また、重元素がもつエネルギー準位の高い軌道が関与した、これまでにはない物性科学が生まれる可能性がある。さらに、このような新しい電子状態を有する遷移金属錯体を用いてこそ実現できる新触媒反応の発見が期待できる。

#### 4 代表的な論文

- (1) "The Aromaticity of the Stannole Dianion", M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura and S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6553-6556 (2005).
- (2) "Dilithioplumbole: A Lead-Bearing Aromatic Cyclopentadienyl Analog", M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase and M. Hada, *Science*, **328**, 339-342 (2010).
- (3) "Synthesis, Structures, and Electronic Properties of Triple- and Double-Decker Ruthenocenes Incorporated by a Group 14 Metallole Dianion Ligand", T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, T. Sasamori, N. Tokitoh and M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13059-13064 (2014).
- (4) " $(\eta^4\text{-Butadiene})\text{Sn}(0)$  Complexes: A New Approach for Zero-valent *p*-Block Elements Utilizing a Butadiene as a  $4\pi$ -Electron Donor", T. Kuwabara, M. Nakada, J. Hamada, J. D. Guo, S. Nagase and M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11378-11382 (2016).

#### 5 用語解説

ゼロ価状態：共有結合をもたない状態のこと。一般に不安定で、その電子不足を配位結合により補っている。

共有結合：原子間で電子対を共有して形成される結合のこと。

配位結合：結合を形成する二つの原子の一方から電子対が供給されて形成される結合のこと。一般に、一つの結合に一つの電子対が必要である。

#### －問い合わせ先－

埼玉大学理工学研究科

担当教員 齋藤雅一

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

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