

令和元年6月19日現在

機関番号：12401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102006

研究課題名(和文) 元素の特性を活かした典型元素 造形

研究課題名(英文) Main Group pi-Figuration

研究代表者

齋藤 雅一 (Saito, Masaichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,300,000円

研究成果の概要(和文)：炭素化合物ではみられない様々な構造をとり、多様な反応性を示す高周期元素に着目し、これを炭素 電子系に組み込み、炭素化学では達成できない構造や物性の発見を達成した。平面の上下にリン官能基を導入して表裏二面性を付与するという炭素 電子系では困難な新しい概念の構築に成功した。典型元素が関与する長い結合を活かしたボウル型分子の反転が強誘電性発現のための新しい戦略となることを示した。スズが多彩な反応性を示すことを利用し、二重クロスカップリング反応による 電子系の拡張に成功した。また、スズの低配位状態を利用した配位高分子、芳香族ジアニオン状態を利用した特異な構造や物性をもつ金属錯体の創製にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた構造や物性は炭素のみからなる化学では達成できない、重典型元素がとりうる多彩な電子状態や反応性を活かしたからこそ達成できたものであり、物性化学における分子設計という観点から大きな波及効果がある。この成果を生み出した考え方が帰納的に用いられ、新しい物性化学が誕生するという社会的意義が期待される。また、重典型元素の必要性を示したという学術的な意義がある。従来あまり注目されてこなかった重典型元素を巧みに用いているので、学術的に独創的なアプローチである。

研究成果の概要(英文)：We have accomplished the creation of pi-systems that cannot be accessed by the use of only carbon atoms but can be synthesized by taking advantage of heavy main group atoms, which adopt a wide variety of structures and exhibit a wide variety of reactivities. We have succeeded in the creation of an out-of-plane anisotropic pi-conjugated compound by the introduction of phosphorus functionalities. We have demonstrated a bowl-to-bowl inversion of a pi-conjugated compound bearing long C-main group atom bonds as a new strategy for the creation of organoferroelectric compounds. We have succeeded in the synthesis of a coordination polymer by the use of a vacant orbital of a divalent tin compound and a wide variety of transition-metal complexes that bear unique electronic structures derived from an aromatic dianionic tin compound.

研究分野：典型元素化学

キーワード：典型元素 造形 表裏二面性 強誘電性 拡張 配位高分子 遷移金属錯体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの物性化学の研究において、炭素  $\pi$  電子系化合物はその中核を担う分子群として古くから研究されており、現在では、ドイツ (Müllen など)、アメリカ (Scott, Jasti など) 並びに日本の研究者 (伊丹、磯部、山子など) が中心となった  $C_{60}$ 、グラフェンやカーボンナノチューブを模した大きな  $\pi$  共役系の合成が盛んになっている。 $\pi$  共役系を大きく広げると、HOMO-LUMO ギャップが減少し、様々な興味深い物性が発現するが、 $\pi$  共役系を広げようとするほど、そのような分子の創製には合成上の制約が生まれる。従って、単純な  $\pi$  電子系骨格を用いて軌道エネルギーを制御する新しい手法が必要になる。一方、典型元素を利用すると、より単純な骨格での軌道エネルギーのチューニング、さらには炭素系とは異なる性質を発現させることが容易に可能となる。特にシクロペンタジエンの 1 位の炭素をケイ素に換えたシロールは、その発光特性を利用したセンサー (Trogler et al., *Chem. Commun.* **2005**, 5465 など) や電子受容能を生かしたエレクトロルミネッセンス材料 (Tamao et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11974) に利用されている。また、典型元素の大きな原子半径と、炭素化合物では起こらない元素特有の反応性を利用すれば、炭素 電子系では困難な、高度に歪んだ構造をもつ分子も簡単に合成できる (Sakurai et al. *Nature Commun.* **2012**, 3, 891)。

研究代表者は、これまでに重典型元素の導入が芳香族性並びに反応性に及ぼす影響を調べてきた。例えば、スズや鉛を炭素 電子系骨格に組み込んでも芳香族性が維持される (Saito et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6553; *Science* **2010**, 328, 339 など) こと、アセチレンの置換基としてかさ高いシリル基を導入すると還元反応により予想外のジベンゾペンタレン骨格が構築されること (Saito et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 1504; Inside Cover に選定された、など) を見いだしている。このような研究代表者独自の知見と経験を基にすれば、典型元素固有の特性と 電子機能の融合により、これまでに例を見ない物性をもつ化合物の創製が可能になると考えた。

### 2. 研究の目的

我々は、典型元素の中でも様々な構造や電子状態を柔軟にとることが可能である高周期元素に着目し、炭素化学では達成できない構造や物性の発見を目指した。炭素とは異なる高周期元素の特徴として特に注目した点は、1) 容易に五価以上の構造をとる、2) 長い結合に由来して様々な構造をとる、3) 炭素化合物には見られない反応性を示す、4) 低配位状態が安定である、5) 安定な多価アニオン状態をとる、ということである。

### 3. 研究の方法

炭素とは異なる高周期元素の特徴を活かすプラットフォームとして、まず、トリフェニレンの 3 つの湾内を様々なヘテロ原子官能基で架橋したヘテラスマネン **1** に着目した (Figure 1)。この分子はヘテロ原子の種類に応じて、平面からボウル型まで多彩な構造をとることが理論計算等から期待されている。このヘテロ原子の多彩な反応性を活かし、面の表裏に二面性をもつ化合物の創製および 拡張を検討した。また、ボウル構造の反転挙動を活かした物性の発現を探索した。また、ケイ素やスズが容易にほかの官能基に変換されることを利用した分子変換も検討した。

低配位状態が安定で多価アニオン状態をとる元素として、高周期 14 族元素であるスズおよび鉛に着目した。既に研究代表者が合成しているジリチオスタンノール **2** およびジリチオプルンポール **3** は炭素  $\pi$  電子系骨格にスズおよび鉛を有し、芳香族性を有するジアニオン等価体である (Figure 1)。これを自在に活用して高周期元素を炭素 電子系と組み合わせた特異な電子状態を構築し、その物性を探索した。

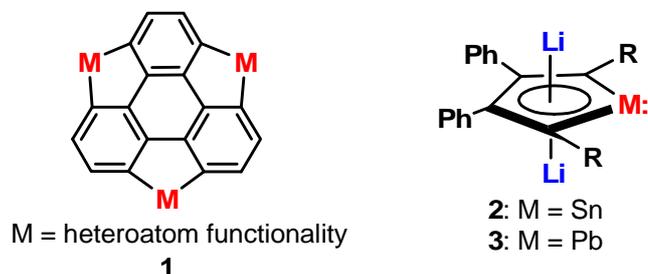


Figure 1 本研究で注目した分子：ヘテラスマネン **1**、ジリチオスタンノール **2** およびジリチオプルンポール **3**

### 4. 研究成果

#### (1) リンの五価状態を活かした表裏二面性を有する $\pi$ 共役化合物の創製の試み

平面の上下に典型元素官能基を導入して表裏二面性を付与するという炭素 電子系では困難な新しい概念の構築に成功した。そのためのプラットフォームとしてスマネンのベンジル炭素を典型元素に置き換えたトリホスファスマネントリスルフィド **4** を新規に合成した (Figure 2)。極性官能基である P=S 部位 3 つがほぼ平面の 骨格に対して同じ方向を向いた異性体 (syn

体)の単離に成功し、その $\pi$ 平面の表裏では全く異なる静電的性質をもつことを理論計算により明らかにした。この平面の二面性を利用し、syn 体を金表面に配列させ、光電子スペクトルを測定したところ、金の仕事関数の変化を観測した。また、単分子電導度を測定し、その高いコンダクタンスを観測することにも成功した。理論計算も併用し、金と相互作用しているのは硫黄であることを明らかにした (Figure 2)。つまり、リンの特性を活かして 平面の表裏で異なる性質を有する分子の構築に成功した。

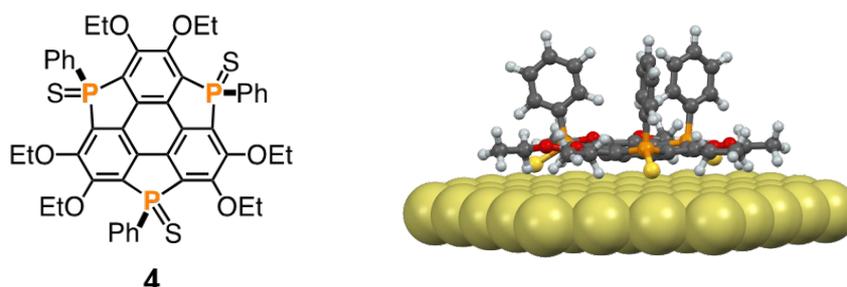


Figure 2 合成したトリホスファスマネントリスルフィド 4(左)とその金表面との相互作用(右)

### (2) ボウル型分子の反転を利用した強誘電体の創製

ボウル型構造を有するトリチアスマネンに様々な長鎖アルキル基を導入し、その熱的挙動を調べたところ、液晶性の発現を見いだした (Figure 3)。加えて、電場応答性を調べたところ、これらの化合物が液晶性を示さないに関わらず、強誘電性を示すことを明らかにした。そこで、平面構造を有するトリフェニレンに様々な長鎖アルキル基を導入し、その電場応答性を調べたところ、強誘電性を示さないことがわかった。つまり、長鎖アルキル基を有するトリチアスマネンの強誘電性は、中心骨格のボウル反転に由来するものであることを明らかにした (Figure 3)。強誘電性発現のための分子設計戦略は限られていたが、ボウル反転が強誘電性発現のための新しい戦略となることを示した本成果は極めて意義深い。

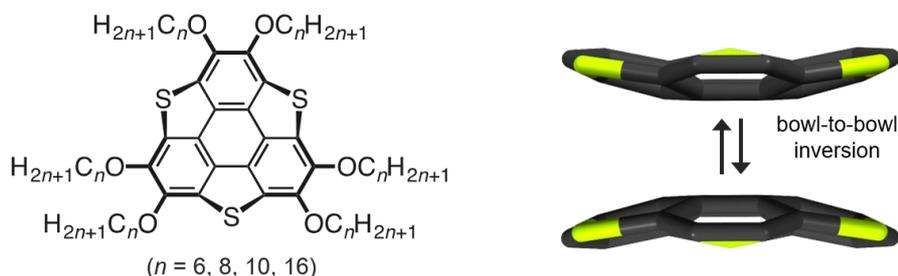


Figure 3 合成したトリチアスマネン (左) とそのボウル反転 (右)

### (3) スズの反応性を活かした新規 拡張法の開発

一つの分子内の複数箇所ですズを用いたカップリング反応が起こる系を設計し、新しい $\pi$ 拡張の方法を開発した。トリフェニレンの3つの湾内がスズ官能基で架橋されたトリスタナスマネン 5 を合成し、パラジウム触媒存在下、これと種々のオルトジハロベンゼンとの反応を検討したところ、三か所で同時に二重クロスカップリング反応が進行し、対応するトリベンゾコロネン誘導体 6 が簡便に合成できることを見いだした (Figure 4)。

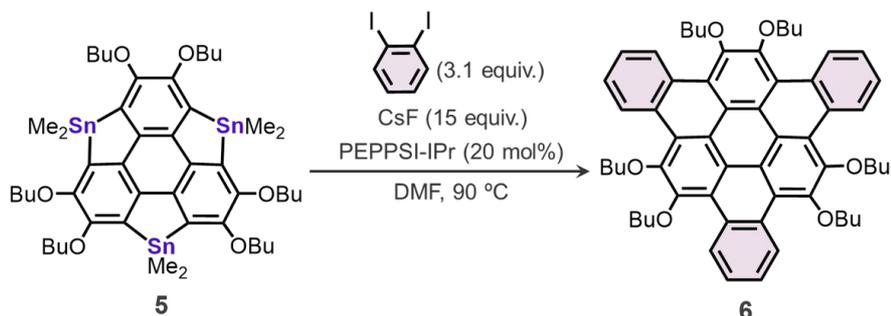


Figure 4 トリスタナスマネン 5 からトリベンゾコロネン誘導体 6 への変換

### (4) ケイ素官能基の反応性を活かしたジベンゾペンタレンポリマーの創製

かさ高いシリル基を有するフェニルアセチレンを還元すると、ジベンゾペンタレンが生成する。これに臭素を作用させるとケイ素官能基が脱離し、一般に合成が困難なジプロモジベンゾ

ペンタレンが容易に生成する。このジブロモ体 7 とマグネシウムとの反応、または熱分解生成物の金表面への化学気相蒸着 (CVD) を利用し、主鎖にジベンゾペンタレン骨格を有する高分子 8 の合成に成功した (Figure 5)。

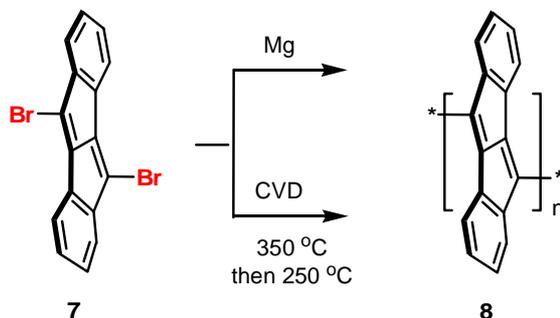


Figure 5 ジブロモジベンゾペンタレン 7 を利用した高分子 8 の合成

( 5 ) 高周期 14 族元素の低配位状態を活かした配位高分子の創製と第二次高調波の発生

シリチオプルンボールの二電子酸化により容易に調製できるプルンバシクロペンタジエニリデンは  $\pi$  共役系に二価状態の鉛原子が組み込まれた化学種であり、 $\pi$  骨格に直交した空の p 軌道を有する。この空の p 軌道を超分子構造形成の起点とし、1,4-ジオキサンとともに自己組織化することで、プルンビレンワイヤー構造をもつ異方性結晶の創製に成功した (Figure 6) 。その結晶を用いた第二次高調波の発生 (SHG) にも成功した。

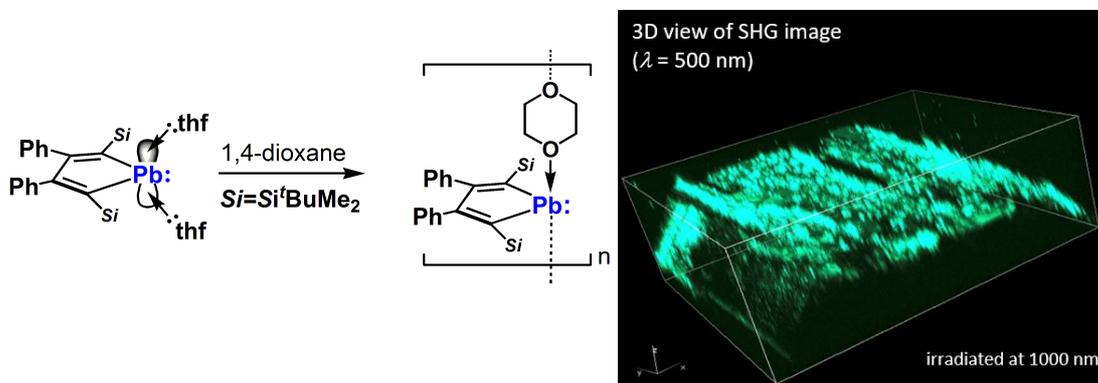
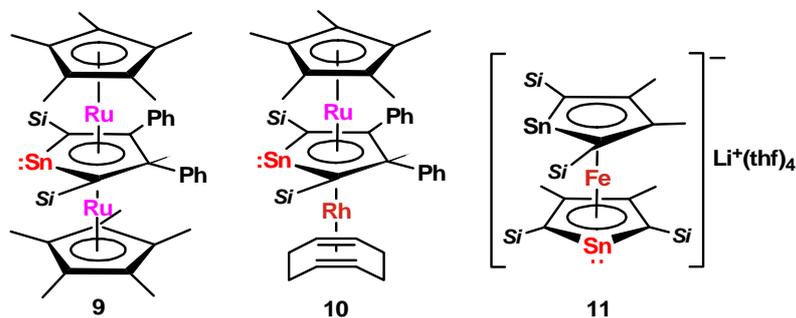


Figure 6 プルンビレンワイヤー構造をもつ配位高分子の合成 (左) とその SHG 活性 (右)

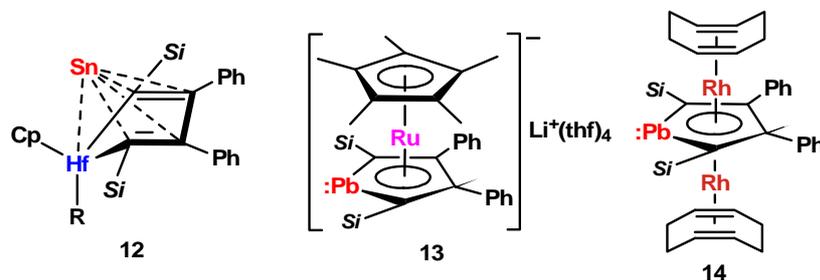
( 6 ) 芳香族ジアニオン性化合物を用いた特異な電子状態を有する金属錯体の創製

芳香族ジアニオン性化合物を利用し、初めての中性トリプルデッカー型ルテノセン 9 の合成に成功した。これが酸化・還元の一般的な序列 - 鉄錯体の方がルテニウム錯体よりも酸化されやすい - を覆す、フェロセンよりも酸化されやすい性質を有していることを明らかにした。また、ジアニオン性を利用し、2 つの異なる遷移金属を有する金属錯体 10 の創製にも成功した。これらの金属錯体をイオン液体中で加熱分解したところ、金属ナノ粒子の調製にも成功した ( 国際共同研究 ) 。Fe(I) をサンドイッチした初めての安定なアニオン性フェロセン 11 の合成にも成功した ( 国際共同研究 ) 。



芳香族ジアニオン性化合物と遷移金属試薬との反応を検討したところ、ゼロ価のスズがブタジエンの配位により安定化されたと解釈することができる化合物 12 の合成・単離に成功した。これは、ゼロ価典型元素化学種の安定化にブタジエンの配位が有効であることを初めて明らかにしたのと同時に、遷移金属では当たり前に存在するブタジエン錯体を典型元素でも創製した、という点で極めて意義深い成果である。

世界で初めての鉛を有する芳香族配位子を利用したサンドウィッチ化合物 **13** の合成にも成功し、炭素原子を第 6 周期の鉛原子に換えてもフェロセンと同様な配位形式が可能であることを初めて明らかにした。さらに、鉛を有する芳香族配位子を有するロジウム錯体 **14** が[2+2+2]環化付加反応の触媒となることを明らかにした。



## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

- "Synthesis, Structures, and Electronic Properties of Triple- and Double-Decker Ruthenocenes Incorporated by a Group 14 Metallolene Dianion Ligand", T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, T. Sasamori, N. Tokitoh and M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13059-13064 (2014).
- "A Reversible Two-electron Redox System Involving a Divalent Lead Species", M. Saito, M. Nakada, T. Kuwabara and M. Minoura, *Chem. Commun.*, **51**, 4674-4676 (2015).
- "Diverse Coordination Modes in Tin Analogues of a Cyclopentadienyl Anion Depending on the Substituents on the Tin Atom", T. Kuwabara, M. Nakada, J. D. Guo, S. Nagase and M. Saito, *Dalton Trans.*, **44**, 16266-16271 (2015). (**Selected as an Inside Front Cover**)
- "Synthesis of a Stannole Dianion Complex Bearing a  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Coordination Mode: Different Electronic State of Stannole Dianion Ligands Depending on their Hapticity", T. Kuwabara and M. Saito, *Organometallics*, **34**, 4202-4204 (2015).
- "( $\eta^4$ -Butadiene)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). (**Highlighted in ChemistryViews**)
- "Soft-chemical Synthesis of Ru-Sn Nanoparticles from Single-source Organometallic Ruthenocene-stannole Precursors in an Ionic Liquid", S. Wegner, M. Saito, J. Barthel and C. Janiak, *J. Organomet. Chem.*, **821**, 192-196 (2016).
- "Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex Bearing an Aromatic  $\pi$ -Ligand with the Heaviest Group 14 Element", M. Nakada, T. Kuwabara, S. Furukawa, M. Hada, M. Minoura and M. Saito, *Chem. Sci.*, **8**, 3092-3097 (2017).
- "Efficient Synthesis of 1,4-Bis-heteroatom-substituted Tetraselanylbenzenes via 1,4-Dilithiation of Hexaselanylbenzene and Investigation on Their Electronic Properties", M. Fujita, S. Furukawa and M. Saito, *Chem. Asian J.*, **12**, 954-957 (2017). (**Selected as a Front Cover**)
- "Reactions of Dilithium Dibenzopentalenides with  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ : Unexpected Formation of A Cubic Tetramer of An Anionic Hydrodibenzopentalenyl Complex", T. Kuwabara, N. Kurokawa and M. Saito, *ChemPlusChem*, **82**, 1039-1042 (2017).
- "A Triphosphasumanene Trisulfide: High Out-of-Plane Anisotropy and Janus-type  $\pi$ -Surfaces", S. Furukawa, Y. Suda, J. Kobayashi, T. Kawashima, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi and M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 5787-5792 (2017).
- "Formation of Dibenzopentalene-linking Polymers under CVD and Wet Conditions", M. Saito, Y. Suda, S. Furukawa, T. Nakae, T. Kojima and H. Sakaguchi, *Chem. Lett.*, **46**, 1099-1101 (2017).
- "Anisotropic Crystals Based on Main-group Coordination Polymer with Alignment of Rigid  $\pi$ -Skeletons", M. Saito, T. Akiba, S. Furukawa, M. Minoura, M. Hada and H. Y. Yoshikawa, *Organometallics*, **36**, 2487-2490 (2017).
- "Synthesis and Properties of Spiro-type Heterasumanenes Containing Group 14 Elements as Bridging Atoms", S. Furukawa, K. Hayashi, K. Yamagishi and M. Saito, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 929-934 (2018).
- "Heterobimetallic Triple-decker Complexes Derived from a Dianionic Aromatic Stannole Ligand", M. Saito, N. Matsunaga, J. Hamada, S. Furukawa, M. Minoura, S. Wegner, J. Barthel and C. Janiak, *Dalton Trans.*, **47**, 8892-8896 (2018). (**Selected as a Back Cover**)
- "Double Aromaticity Arising from  $\sigma$ - and  $\pi$ -Rings", S. Furukawa, M. Fujita, Y. Kanatomi, M. Minoura, M. Hatanaka, K. Morokuma, K. Ishimura and M. Saito, *Commun. Chem.*, **1**,

Article number 60 (2018). DOI: 10.1038/s42004-018-0057-4 (7 pages) (**Highlighted in C&EN, Chemistry World, and ChemistryViews; Selected as an Editor's pick**)

16. "Anionic Stannaferrocene and its Unique Electronic State", M. Saito, N. Matsunaga, J. Hamada, S. Furukawa, R. H. Herber and T. Tada, *Chem. Lett.*, **48**, 163-165 (2019).

〔学会発表〕(計61件)

(1) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

「重元素導入による特異な $\pi$ 電子系の創製と芳香族性の概念の拡張」日本化学会第95春季年会、船橋、2015年3月26日(受賞講演)

(2) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"New Insight into the Chemistry of Sandwich Complexes: Utilization of Metallolene Dianion" 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, Caen (France)、2015年6月17日(招待講演)

(3) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"Replacement of a Skeletal Carbon Atom by a Heavier Atom to Tune the Properties of the Cp Ligand" 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore, Singapore (Singapore)、2015年6月30日(招待講演)

(4) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"Synthesis, Structure and Reactivity of Stannole- and Plumbale-based Transition-metal Complexes" The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (USA)、2015年12月16日(招待講演)

(5) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"Aromatic and Antiaromatic Compounds with Tin and Lead Atoms: New Building Blocks for  $\pi$ -Figuration" XVth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Pardubice (Czech)、2016年8月30日(招待講演)

(6) 須田祐貴(埼玉大院理工)、古川俊輔(埼玉大院理工)、小林潤司(国際基督教大教養)、川島隆幸(東大院理)、多田朋史(東工大元素戦略セ)、藤井慎太郎(東工大理工)、木口学(東工大理工)、齋藤雅一(埼玉大院理工)

「大きな面外異方性を有するトリホスファスマネンの金属界面での物性」第6回CSJ化学フェスタ、東京、2016年11月16日(優秀ポスター発表受賞)

(7) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"Double Aromaticity in Polyselanyl-substituted Benzene Dications Arising from  $\sigma$ - and  $\pi$ -Rings" The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Uji (Japan)、2018年6月29日(招待講演)

(8) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"A Bench-stable Compound Possessing ( $\sigma+\pi$ ) Double Aromaticity" International Conference on Chemical Bonding 2018, Kauai (USA)、2018年7月13日(招待講演)

(9) 甲山雅也(埼玉大院理工)、呉寛筠(東北大多元研)、芥川智行(東北大多元研)、古川俊輔(埼玉大院理工)、齋藤雅一(埼玉大院理工)

「ポウル型骨格の反転によるトリチアスマネンの強誘電性」第8回CSJ化学フェスタ、東京、2018年10月25日(優秀ポスター受賞)

(10) 岩淵陽花(埼玉大院理工)、千葉宏伸(埼玉大院理工)、中尾宰(京工芸織大院工芸)、清水正毅(京工芸織大院工芸)、古川俊輔(埼玉大院理工)、齋藤雅一(埼玉大院理工)

「スタナフルオレンの二重クロスカップリング反応による新規 $\pi$ 拡張分子の創製」第22回ケイ素化学協会シンポジウム、日光、2018年10月26日(優秀ポスター受賞)

(11) 齋藤雅一(埼玉大院理工)

"Challenge to Expand Aromaticity—From  $\pi$ -Aromaticity to  $\sigma+\pi$ -Double Aromaticity—" Aromaticity 2018, Cancun (Mexico)、2018年11月30日(招待講演)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：古川 俊輔

ローマ字氏名：Shunsuke Furukawa

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。