

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03774

研究課題名(和文) 骨格に重元素を含むアニオン性芳香族化合物を配位子とした遷移金属錯体の創製

研究課題名(英文) Creation of Transition-metal Complexes with Anionic Aromatic Ligands Bearing Heavy Atoms in the Skeletons

研究代表者

斎藤 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) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者が独自に合成したジアニオン性芳香族化合物であるジリチオスタンノールやジリチオプルンボールと遷移金属試薬との反応を検討し、スタンノールやプルンボールを配位子とする様々な遷移金属錯体の合成に成功した。錯体の分子構造を明らかにし、その特異な電子状態と物性を明らかにした。また、得られた錯体が触媒として機能する反応を見いだした。

研究成果の概要(英文)：The reactions of dilithio-stannoles and a -plumbole, which are dianionic aromatic compounds, with transition-metal reagents afforded transition-metal complexes bearing stannole and plumbole ligands. The structures of thus obtained complexes were determined by X-ray diffraction analysis and their unique electronic characteristics and properties were evaluated. The reaction using the plumbole complex as a catalyst was found.

研究分野：典型元素化学、錯体化学

キーワード：メタロール配位子 遷移金属錯体 サンドイッチ構造 触媒反応

1. 研究開始当初の背景

化学全般において重要な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、その芳香族性にどのような変化が起きるのか、を探索する研究が 1995 年頃からアメリカや日本を中心に始まった。特に、遷移金属錯体の配位子として重要なシクロペンタジエニルアニオンの骨格炭素の一つをケイ素やゲルマニウムに置き換えたジリチオシロールおよびジリチオゲルモールが合成され、ケイ素やゲルマニウムを炭素骨格に組み込んでも芳香族性が維持されることが明らかになった^[1]。一方、研究代表者は、遷移金属錯体の配位子としての将来性も期待して、未開拓であったスズや鉛の系に着目し、シクロペンタジエニルアニオンのスズや鉛類縁体の研究に着手した。2005 年に初めての含スズ芳香族化合物であるジリチオスタンノール **1a** を^[2]、2010 年には第 6 周期の鉛を骨格に有する初めての芳香族化合物であるジリチオプルンボール **2a** を合成し^[3]、2p 軌道と 6p 軌道が十分に共役して芳香族性を発現することを世界で初めて明らかにした (Figure 1)^[4]。

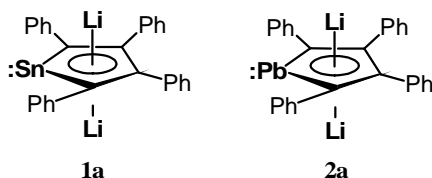


Figure 1. ジリチオスタンノール **1a** とジリチオプルンボール **2a**

一方、フェロセンの誕生^[5]を契機に研究が始まった有機金属錯体は、今日、触媒や機能性材料に応用されるなど、有機化学の範疇を超えた広がりを見せている。このような金属錯体の研究の歴史を振り返ると、望みの触媒活性や機能性を発現させるために、錯体の配位子をシクロペンタジエニル (Cp) から適切に換えることが重要になっている。例えば、Cp の代わりに電子豊富な Cp* (= C₅Me₅) を用いると、ヒドロシリル化や[2+2+2]環化付加反応に対する触媒活性が向上することが報告されている^[6]。また、Cp の炭素上に電子求引性置換基を導入すると、触媒反応の選択性が向上する例も報告されている^[7]。このような観点から考えてみると、シクロペンタジエニルアニオンの炭素を高周期元素に置き換えることは、全く新しい配位子の設計指針である。しかし、これまでにシロールやゲルモールを配位子としたいいくつかのフェロセン型金属錯体が合成されたのみで^[1]、研究が構造化学的考察に留まっており、その物性や反応性に関してはほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

代表研究者が既に合成に成功したジリチオスタンノールやジリチオプルンボールはジアニオン配位子として機能するため、炭素

のみからなる π 配位子では困難であった多彩な金属錯体群の創製が可能となる。さらに、炭素を中心とした軽元素を含む配位子のみならず、ケイ素やゲルマニウムを含むアニオン性芳香族配位子と比較しても、異常に電子豊富な π 配位子とみなすことができる。従って、この配位子をもつ遷移金属錯体には、ほかの軽元素では達成困難な新しい電子状態やこれに基づく新しい物性と反応性の発現が期待される。

そこで、研究代表者が独自に合成したジリチオスタンノールやジリチオプルンボールと遷移金属試薬との反応を検討し、スタンノールやプルンボールを π 配位子とする様々な遷移金属錯体を合成する。それらの構造や物性を調べ、新しい物性化学への展開を探索した。また、新規に合成した金属錯体を用いた穏和な条件下での触媒反応の開発も目指した。

3. 研究の方法

ジリチオスタンノールおよびジリチオプルンボールに対して様々な遷移金属試薬を作用させ、得られた錯体を同定する。得られた錯体の物性や反応性を調べ、炭素のみからなる配位子では達成困難な性質の発現を探索する。

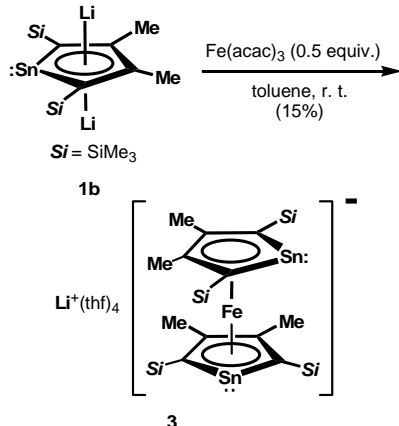
4. 研究成果

(1) アニオン性フェロセンの創製

フェロセンが誕生してからそのカチオン種の合成はすぐに報告され^[8]、今日、フェロセン/フェロセニウムイオンの組み合わせは電気化学測定の基準として重要である。一方、フェロセンのアニオン種に関する研究はほとんどない。フェロセンの還元電位 (-3.576 V vs. Ag/AgNO₃) からわかるように、フェロセンは極めて還元されにくく、しかも、その酸化還元波は低温でのみ可逆である、と報告されている^[9]。

今回新たに合成したジリチオスタンノール **1b** に対して 0.5 当量の Fe(acac)₃ (acac = acetylacetonate) を作用させたところ、アニオン性フェロセン **3** の合成・単離に成功した (Scheme 1)。得られた単結晶の X 線構造解析を行ったところ、2 つのスタンノール環はそれぞれ鉄原子に対して η^5 の形式で配位していることがわかった。この ¹H NMR を測定したところ、異常な低磁場領域にシグナルを観測したので、この化合物の常磁性が疑われた。この化合物の電子状態を明らかにするため、⁵⁷Fe および ¹¹⁹Sn メスバウワースペクトルを測定したところ、スズはジリチオスタンノールのスズと同様に二価としての性質を有していることがわかった^[10]。一方、⁵⁷Fe メスバウワースペクトルの IS (isomer shift) および QS (quadrupole splitting) の値は Fe(I) のそれらに近かったことから^[11]、アニオン性フェロセン **3** の鉄原子は一価としての性質を有していると考えた。

そこで、 ^{57}Fe メスバウースペクトルの IS および QS 値を再現する理論計算を行い、その手法を基にアニオン性フェロセン 3 の電子状態を調べたところ、鉄原子は確かに一価として存在することが強く示唆された。即ち、アニオン性フェロセン 3 は、Fe(I) を芳香族アニオン性配位子がサンドイッチした初めての錯体、と結論付けた（現在、論文投稿準備中）。

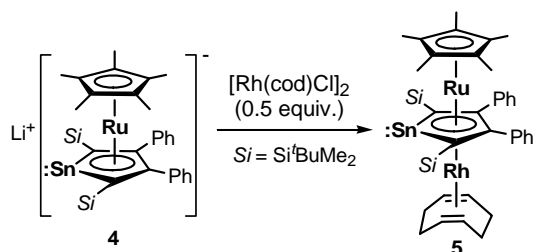


Scheme 1 アニオン性フェロセン 3 の合成

(2) 異核トリプルデッカー型錯体の創製と性質の解明

研究代表者は既にアニオン性ルテノセン 4 の合成を報告している^[12]。この化合物中のスタンノール配位子の片側には金属の配位点が残されている。これが異なる遷移金属錯体に配位すれば、様々な異種金属を有するトリプルデッカー型錯体の創製が可能になる。

アニオン性ルテノセン 4 に $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) を作用させたところ、ルテニウムとロジウムを有する異核トリプルデッカー型錯体 5 の合成・単離に成功した (Scheme 2)。参照化合物として、2 つのロジウム原子を有するトリプルデッカー型錯体 6 も合成した (Figure 2)。得られた錯体 5 の電気化学的な性質を調べたところ、既に報告している 2 つのルテニウム原子を有するトリプルデッカー型錯体 7^[12] と 2 つのロジウム原子を有するトリプルデッカー型錯体 6 のいずれの性質も保持していないことがわかった。つまり、異なる二種の金属の組み合わせで、いずれの金属でも発現しない新しい性質が発現することを明らかにした。また、異核トリプルデッカー型錯体 5 を前駆体として、新しい Sn/Rh/Ru ナノ粒子の創製にも成功した。



Scheme 2 異核トリプルデッカー型錯体 5 の合成

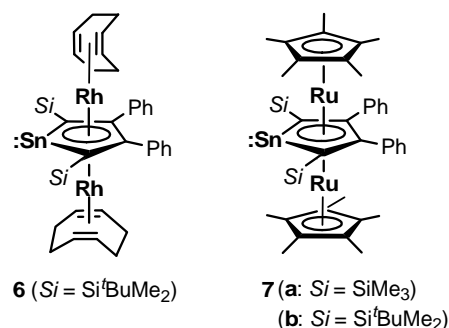


Figure 2 今回新たに合成した参照化合物 6 と既知のトリプルデッカー型錯体 7

(3) トリプルデッカー型錯体 7 の反応

研究代表者は既に合成したトリプルデッカー型錯体 7 のサイクリックボルタンメトリーを測定し、可逆な一電子酸化波を観測している^[12]。そこで、錯体 7 を一電子酸化すると、

配位子を介した Ru(II)-Ru(III) の混合原子価錯体が生成すると考えた。しかし、酸化剤として Ag(I) 試薬を作用させたところ、予想外にも一電子酸化反応は起こらず、スズが Ag 上に配位した錯体 8 が得られた (Figure 3)。このことは、錯体 7 のスズ上の非共有電子対が配位点となり得ることを示している。そこで、トリプルデッカー型錯体 7 の遷移金属に対する配位能を探索することにした。

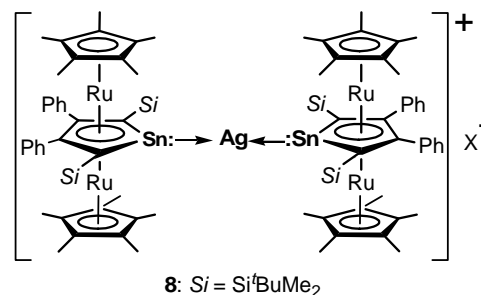
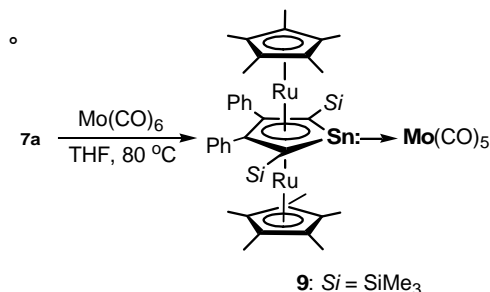


Figure 3 スズが Ag 上に配位した錯体 8

トリプルデッカー型錯体 7a に対し、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を作用させたところ、予想通りにスズ原子がモリブデン原子上に配位した錯体 9 が得られた (Scheme 3)。錯体 9 の IR スペクトルを測定したところ、トリプルデッカー型錯体 7a は、カルベンやホスフィンよりも高い電子供与能をもつことが明らかになった。



Scheme 3 トリプルデッカー型錯体 7a とモリブデンヘキサカルボニルの反応

この高い電子供与能の起源は何か？一般に遷移金属に配位子が結合すると、配位子から金属への 供与と金属から配位子への π 逆供与が生じる (Figure 4)。錯体 **9** においてモリブデンの配位子として機能しているトリプルデッカー型錯体 **7a** では、スズ上の軌道がルテニウムへの配位に関与しているため、配位子 **7a** にはもはやモリブデンからの逆供与を受けられる軌道が存在しない、と考えられる (Figure 5)。このために錯体 **9** においてモリブデンからスズへの逆供与が弱まり、その結果、配位子 **7a** の電子供与能が上がった、と結論付けた。このように遷移金属の配位により配位子の逆供与を弱める、という戦略は、これが初めての例となる (現在、論文投稿準備中)。

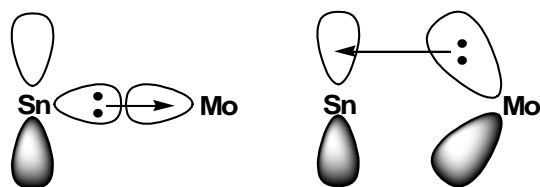


Figure 4 配位子からの σ 供与 (左) と配位子への逆供与 (右)

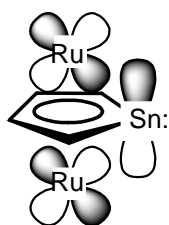
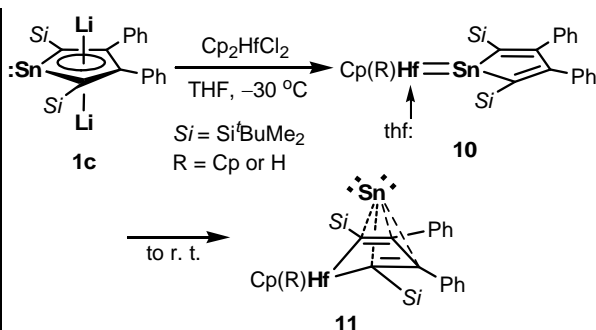


Figure 5 遷移金属の配位によりスズ上への逆供与が困難になる

(4) ブタジエンの配位により安定化されたゼロ価スズ化合物の創製

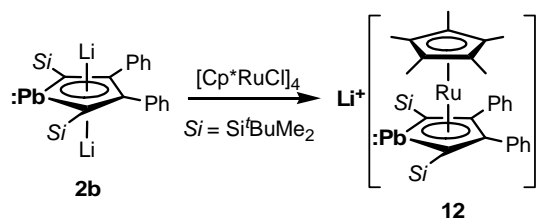
ジリチオスタンノールと遷移金属試薬との反応性を検討する研究の一環で、ジリチオスタンノール **1c** と Cp_2HfCl_2 との反応を検討したところ、予測通りに $\text{Sn}=\text{Hf}$ 結合をもつ化合物 **10** を低温の NMR において観測した (Scheme 4)。この反応溶液を升温し、再び NMR を測定したところ、全く性質の異なる化合物に変化していることがわかった。再結晶にて得られた単結晶の X 線構造解析を行ったところ、ゼロ価スズに対してブタジエンが 4π 電子供与体としてはたらいっていると考えられる化合物 **11** が生成していることがわかった。ゼロ価遷移金属化合物が触媒反応の重要な中間体として広く研究されていることに対し、ゼロ価典型元素化合物の研究は極めて限られている。しかも、その安定化の手法は、強い配位子による電子供与に限られていた。今回得られた化合物 **11** は、配位子によって安定化された初めてのゼロ価典型元素化合物として意義深く、また、遷移金属においては当たり前に存在するブタジエンの配位が典型元素においてもある得ることを明らかにした例としても意義深い。



Scheme 4 ブタジエンの配位により安定化されたゼロ価スズ化合物 **11** の創製

(5) プルンボールを配位子とした錯体の創製と触媒化学への展開

スタンノールを配位子とした金属錯体に関する知見を参考に、プルンボールを配位子とした遷移金属錯体の合成にも成功した。新たに合成したジリチオプルンボール **2b** に対して $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ を作用させたところ、アニオン性ルテノセン **12** の合成に成功した (Scheme 5)。X 線構造解析によって明らかにされた **12** の構造を調べたところ、この錯体ではプルンボール配位子が η^5 の形式でルテニウムに配位していることがわかった。これは、鉛を配位子の骨格に組み込んでもフェロセンにおけるシクロペンタジエニル配位子と同じ配位形式をとり得ることを示しており、元素化学の観点から極めて意義深い成果である。



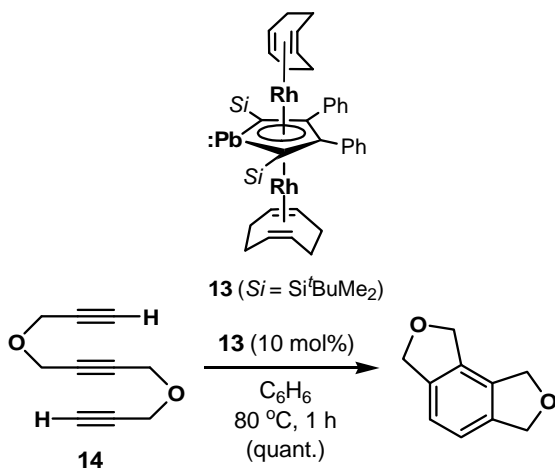
Scheme 5 プルンボールを配位子としたアニオン性ルテノセン **12** の合成

同様な手法をロジウム試薬についても適用したところ、2 つのロジウムにプルンボールが配位したトリプルデッカー型錯体 **13** の合成に初めて成功した。この錯体 **13** はトリイン **14** の分子内 $[2+2+2]$ 環化付加反応の触媒としてはたらくことを見いだした (Scheme 6)。これは、メタロールを配位子とした遷移金属錯体が触媒として機能することを示した初めての例である (現在、論文投稿準備中)。

そのほかの関連する研究として、配位子の可能性を拡げるべく、ジベンゾペンタレンを配位子とする金属錯体の合成も検討したところ、クロム錯体の合成・単離に成功した。

また、一連のスズや鉛といった重原子を有する化合物の単離・同定を研究している最中に、鉛を有する化合物の NMR において、軽原子の系では見られない特異な現象を見いだした。一般に C-X 結合における $^1J(\text{C-X})$ カップリング定数は s 性に比例すると言われて

いる。しかし、鉛のアニオン種の系においては、結合の s 性がそれほど大きくないにも関わらず、 $^1J(\text{C-Pb})$ カップリング定数が極めて大きくなることを発見した。これを理論計算により考察したところ、鉛上の非共有電子対が大きく関与していることを見いだした。



Scheme 6 プルンボールを配位したとした初めてのトリプルデッカー型錯体 **13** とこれを触媒として用いた反応

<参考文献>

- [1] M. Saito, M. Yoshioka, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 765-780.
- [2] M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6553-6556.
- [3] M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, *Science* **2010**, *328*, 339-342.
- [4] M. Saito, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 627-636.
- [5] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040; b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [6] a) B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644-17655; b) Y. Yamamoto, T. Arakawa, R. Ogawa, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12143-12160.
- [7] Y. Hoshino, Y. Shibata, K. Tanaka, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1577-1585.
- [8] J. A. Page, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6149-6150.
- [9] N. Ito, T. Saji, S. Aoyagui, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 301-305.
- [10] T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, M. Minoura, R. H. Herber, M. Saito, *Organometallics* **2014**, *33*, 2910-2913.
- [11] T. Hatanaka, Y. Ohki, T. Kamachi, T. Nakayama, K. Yoshizawa, M. Katada, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1231-1242.
- [12] T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, T.

Sasamori, N. Tokitoh, M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13059-13064.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

1. "Creation of Exotic π -Electron Systems by Introduction of Heavy Elements and Expansion of Concept of Aromaticity", M. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. DOI: 10.1246/bcsj.20180047
2. "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.*, in press. DOI: 10.1039/C8DT01455H (**Selected as a Back Cover**)
3. "Transition-metal Complexes Featuring Dianionic Heavy Group 14 Element Aromatic Ligands", M. Saito, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 160-169 (2018). DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00367
4. "Relativistic Effect on $^1J(\text{M}, \text{C})$ in Me_4M , Me_3M^- , Ph_4M , and Ph_3M^- (M = Pb, Sn, Ge, Si and/or C): Role of s-Type Lone Pair Orbitals in the Distinct Effect on $^1J(\text{Pb}, \text{C})$ for the Anionic Species", S. Hayashi, T. Nishida, W. Nakanishi and M. Saito, *ChemPhysChem*, **18**, 2466-2474 (2017). DOI: 10.1002/cphc.201700755 (**Highlighted in Science Trends**)
5. "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). DOI: 10.1002/cplu.201700043
6. "Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex Bearing an Aromatic π -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). DOI: 10.1039/C6SC04843A
7. " $(\eta^4\text{-Butadiene})\text{Sn}(0)$ Complexes: A New Approach for Zero-valent p-Block Elements Utilizing a Butadiene as a 4π -Electron Donor", T. Kuwabara, M. Nakada, J. Hamada, J. D. Guo, S. Nagase and M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11378-11382 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b07304 (**Highlighted in ChemistryViews**)

〔学会発表〕(計 60 件)

1. 小林真也、古川俊輔、齋藤雅一
「ブタジエンの π 配位により安定化されたスズ 0 価化学種の反応」日本化学会第 98 春季年会、船橋、2018 年 3 月 22 日
2. 濱田純平、古川俊輔、齋藤雅一
「トリプルデッカー型スタンノールの電子供与能の及ぼす遷移金属の影響」日本化学会第 98 春季年会、船橋、2018 年 3 月 21 日

3. 濱田純平、古川俊輔、齋藤雅一
"Evaluation of Electron-donating Ability of Triple-decker-type Ruthenocene Bearing a Stannole Ligand towards Transition Metal" 第64回有機金属化学討論会、仙台、2017年9月9日
4. 齋藤雅一
「重原子の導入による芳香族性の拡張と錯体化学への展開」近畿化学協会有機金属部会平成29年度第2回例会、東京、2017年6月23日 **(招待講演)**
5. 松永直樹、古川俊輔、齋藤雅一
"Electronic Structure and Property of an Anionic Ferrocene Analog Bearing Stannole Ligands" 日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月17日
6. 濱田純平、古川俊輔、齋藤雅一
「トリプルデッカー型スタンノールの遷移金属原子に対する配位能の探索」日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月17日
7. 松永直樹、古川俊輔、齋藤雅一
"Synthesis and Properties of an Anionic Ferrocene Derivative Using a Stannole Ligand" 第63回有機金属化学討論会、東京、2016年9月16日 **(ポスター受賞)**
8. 齋藤雅一、松永直樹、古川俊輔、Guo Jing Dong、永瀬茂
"Synthesis, Structure and Properties of Heterobimetallic Triple-Decker Complex Derived from Dilithiostannole" XVth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Pardubice (Czech)、2016年8月30日
9. 濱田純平、古川俊輔、宮坂等、齋藤雅一
「スタンノール配位子を有するトリプルデッカー型ルテニウム錯体の混合原子価状態の解明」日本化学会第96春季年会、京田辺、2016年3月26日
10. 松永直樹、古川俊輔、齋藤雅一
「スタンノール環を鍵配位子としたアニオン性フェロセン類縁体の創製」日本化学会第96春季年会、京田辺、2016年3月25日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔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)研究代表者

齋藤 雅一 (SAITO, Masaichi)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

(2)研究分担者

山本 芳彦 (YAMAMOTO, Yoshihiko)

名古屋大学・大学院創薬科学研究科・教授

研究者番号：60283412

(3)連携研究者

田中 健 (TANAKA, Ken)

東京工業大学・大学院物質理工学院・教授

研究者番号：40359683

永瀬 茂 (NAGASE, Shigeru)

京都大学・福井謙一記念研究センター・シニアリサーチフェロー

研究者番号：30134901