

令和元年6月15日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19113

研究課題名(和文)遷移金属のようにふるまう典型元素化合物の創製とその反応性探索

研究課題名(英文)Creation of Main Group Compounds Behaving Like Transition-metal Compounds and Their Reactivity

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属では当たり前存在するが、典型元素では研究代表者が合成した一例のみである、ブタジエンの配位により安定化されたゼロ価化学種の化学の創成を目指した。研究代表者独自のゼロ価スズ化合物の配位子交換反応を見だし、ゼロ価遷移金属化学種との類似点を発見した。置換基のかさ高さに応じ、ゼロ価化学種の安定性が変化することも見いだした。さらにスズよりも高周期の鉛の系にも着目し、ブタジエンの配位により安定化されたゼロ価鉛化合物の合成にも初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属では当たり前存在するが、典型元素では限られた例しかないゼロ価化学種であり、また、遷移金属では当たり前存在するが典型元素ではほとんど例がないブタジエン錯体の創製に成功したので、遷移金属の代わりに典型元素を用いるという考え方に大きなインパクトを与える学術的意義の大きな成果を出すことができた。希少な遷移金属の代わりに豊富に存在する典型元素を用いるという、国家的な取り組みに対して基礎的な知見を提供した、という点で社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：We have focused on the reactivity of a zero-valent main group compounds stabilized by a butadiene as a 4pi electron donor that we have already synthesized and is still the only one example of a zero-valent main group compounds stabilized by a butadiene ligand. We have found a unique ligand exchange reaction in the zero-valent tin compound, which is normally observed in the zero-valent transition-metal compounds. The stability of the zero-valent tin compounds is highly dependent on substituents on the carbon atoms. We have also succeeded in the synthesis of the first example of a zero-valent lead compound stabilized by a butadiene ligand.

研究分野：典型元素化学、錯体化学

キーワード：ゼロ価化学種 配位 ブタジエン 典型元素 遷移元素

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

今日、触媒反応はエネルギーを節約しながら様々な有用物質を生み出す反応として不可欠な存在である。触媒の中でも遷移金属触媒は、ごく最近、パラジウム試薬を用いた触媒反応の開発に対して日本人二名を含むノーベル化学賞が授与されるほど、化学の範疇を超え、社会的にも大きな影響を及ぼしている。このような触媒反応において、中心原子が共有結合をもたないゼロ価遷移金属錯体が鍵となる多くの反応が知られている。電気陽性な遷移金属にとってゼロ価状態は電子豊富な活性な状態であり、これに反応基質が作用して酸化的付加し、金属中心がより電気陽性な好ましい二価状態になる。その二価金属種に次なる試薬が作用して金属交換が起こり、その後に還元的脱離して生成物とゼロ価金属錯体が生じる。

このような触媒反応をもたらす遷移金属は、鉄などの一部の例外を除くと、多くが希少金属である。希少金属を用いることは、資源の面からも、またその希少金属の産地の観点から国家戦略としても、好ましいとはいえない。一方、希少元素の代替としてより豊富に存在する典型元素を利用することは、持続可能な社会をもたらすことに繋がる。加えて、新学術の創成の観点から、最近、典型元素を遷移金属の代わりに用いる触媒反応(Jones et al., *JACS* 2014 など)、若しくは遷移金属化学で起こる諸現象が典型元素化学でも起こるかどうかが(Power, *Nature* 2010)、に注目が集まっている。その中で、触媒反応において重要な化学種であるゼロ価遷移金属錯体に対応するゼロ価典型元素化学種の創製研究は、最重要課題の一つである。典型元素はその周りに8つの原子価電子をもつと安定化するというオクテット則に従って考えてみると、共有結合をもたないゼロ価典型元素化学種は、原子そのものの価電子しかもたないことから、電子欠損種と捉えることができる。つまり、その安定化には電子供与性の配位子が必要になるが、これまでに合成されているゼロ価典型元素化学種のいずれも、非共有電子対による強い 供与型の電子供与を受けて安定化されたものに限られている (Figure 1、Robinson et al., *Science* 2008 など)。一方、遷移金属錯体において、ブタジエンに代表される、 $\pi$  電子による電子供与をもたらす配位子により安定化されたゼロ価化学種は、よく知られている。しかし、配位子により安定化されたゼロ価典型元素化学種は知られていない。このような化学種を創製することは、ゼロ価典型元素化学種の新しい安定化の手法を見つけるという基礎学術の発展に寄与するだけでなく、弱い配位安定化であるがゆえに高反応性である典型元素化学種を活かした、新しい触媒反応の発見にも繋がる、大きな波及効果をもたらす、と期待される。

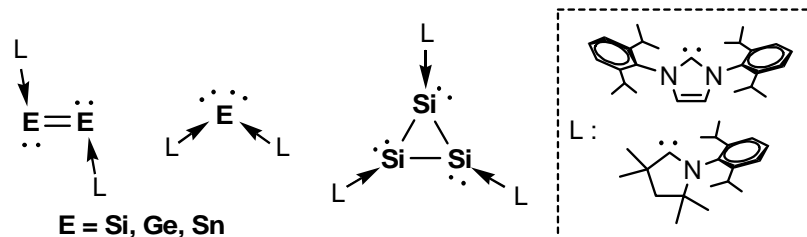


Figure 1 ゼロ価典型元素化合物の例 (いずれも 型電子供与性配位子で安定化されている)。

### 2. 研究の目的

本研究では、ブタジエンのような配位子により安定化されたゼロ価典型元素化学種というユニークな化学種の化学を創成することを目的とした。具体的には、その反応性を追究することにより、希少金属の代替品探索の重要な起点となる研究を展開する。

### 3. 研究の方法

既に研究代表者が報告しているブタジエンの配位で安定化されたゼロ価スズ化学種を起点とし、その酸化的付加や小分子活性化反応を調べ、典型元素化合物が遷移金属触媒のように振る舞う新触媒反応発見の足がかりとする。必要に応じて置換基のかさ高さを変えたゼロ価スズ化合物を合成し、その反応性も検討する。次にこの配位により安定化されたゼロ価化学種の概念を拡張するために、ほかの典型元素として鉛を組み込んだ系についても研究する。

### 4. 研究成果

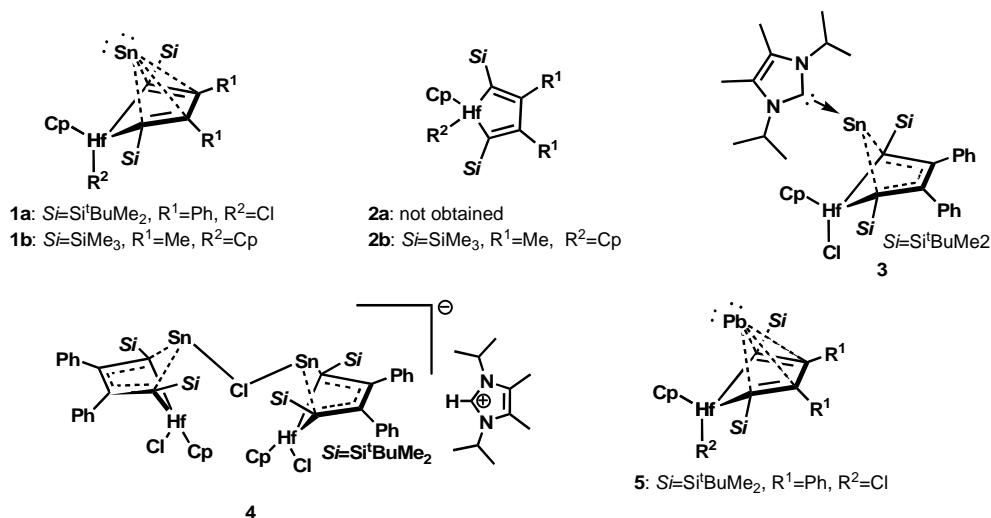
#### (1) 置換基のかさ高さがゼロ価スズ化合物の安定性におよぼす影響

スズ原子周りの立体障害が反応性にもたらす影響を調べる目的で、ブタジエン上の置換基を

変更したところ、置換基のかさ高さに応じて、ゼロ価スズ化学種の安定性が変化することを見いだした。今回、ブタジエン上の Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub> 基および Ph 基をそれぞれかさの小さな SiMe<sub>3</sub> 基および Me 基に変更した 0 価スズ化合物 **1b** を新たに合成した。化合物 **1b** は **1a** と類似した構造をもつにもかかわらず、安定性は大きく異なっていた。溶液中、室温で **1a** は分解しないのに対し、**1b** は分解してハフナシクロペンタジエン **2** を与えた。また、SiMe<sub>3</sub> 基と Ph 基を有するゼロ価スズ化合物の合成も検討した。

### (2) 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反応性

ブタジエンの弱い配位に基づく反応性を探索する目的で、0 価スズ化学種 **1** とルイス塩基との反応を検討し、配位子交換反応が起こることを見いだした。0 価スズ化合物 **1a** と *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)を用いた反応で得られた生成物の X 線構造解析を行ったところ、弱い配位子であるブタジエンの位からの配位がなくなり、代わりに 1 分子の NHC が配位した構造をもつ 0 価スズ化合物 **3** が生成することを明らかにした。このような配位子交換反応はゼロ価遷移金属化学種にもみられる現象であり、ゼロ価典型元素化合物とゼロ価遷移金属化合物との類似点という観点から興味深い。また、化合物 **3** は溶液中で徐々に分解することが NMR 追跡により明らかになった。反応直後は 1 成分のシグナルしか観測されなかったが、半日後には新しいシグナルが現れ、2.5 日経過後には 3 成分の存在を観測した。さらに、NMR 管内に赤い針状結晶が新たに析出していた。その結晶の X 線構造解析を行い、アニオン部位として 2 つのゼロ価スズが塩素によって架橋された構造をもつイオン対 **4** であることを明らかにした。



ゼロ価スズ化合物のスズ上には二組のローンペアが存在するはずである。そこで、遷移金属カルボニルや塩化アルミニウムのような Lewis 酸との反応を検討したが、予想外に未反応であった。

### (3) ブタジエンの配位により安定化されたゼロ価鉛化合物の合成

ブタジエンの弱い配位に基づくゼロ価化学種の安定化がほかの元素の系にも有効かどうかを調べるべく、スズよりもさらに高周期の鉛の系を検討したところ、初めてのゼロ価鉛化合物 **5** の合成に成功した。しかし安定性を比べてみると、スズ化合物 **1** よりも鉛化合物 **5** の方が溶液中で圧倒的に不安定であることがわかった。分解の過程に二分子間反応が考えられることから、炭素上の置換基をさらに一層かさ高くした系についても検討する予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) 小林真也 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)  
 「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) 小林真也 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)  
 "Reactivity of a Zero-Valent Tin Complex Stabilized by a Butadiene Ligand" The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Uji (Japan), 2018 年 6 月 25 日

- (3) 川上穰 (埼玉大院理工) 古川俊輔 (埼玉大院理工) 齋藤雅一 (埼玉大院理工)  
「スズで架橋された二核9族遷移金属錯体の合成と構造」日本化学会第99春季年会、神戸、2019年3月16日
- (4) 小林真也 (埼玉大院理工) 古川俊輔 (埼玉大院理工) 齋藤雅一 (埼玉大院理工)  
「ブタジエンの $\pi$ 配位により安定化された0価スズ化学種の合成と反応」日本化学会第99春季年会、神戸、2019年3月16日
- (5) 大和田凌太 (埼玉大院理工) 古川俊輔 (埼玉大院理工) 齋藤雅一 (埼玉大院理工)  
「ジリチオプルンボールとハフニウム試薬の反応」日本化学会第99春季年会、神戸、2019年3月16日

〔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

### (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。