

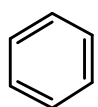
スズを骨格に含む累積サンドイッチ化合物の合成に成功 —新しい物性と触媒反応発見への展開に期待—

概要

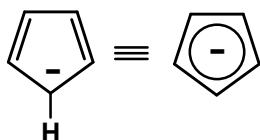
今日隆盛を誇る遷移金属化学の歴史の中で、1951年に合成された、ベンゼンと同様な芳香族性をもつ化合物：芳香族化合物であるシクロペンタジエニルアニオン($C_5H_5^-$)が鉄(II)イオンをサンドイッチしたフェロセンは、サンドイッチ構造というそれまでにない概念をもたらした革新的な化合物であった。現在、様々なシクロペンタジエニルアニオンの類縁体が合成され、サンドイッチ化合物の構成単位として用いられている。一方、シクロペンタジエニルアニオンの骨格を構成する炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、高周期元素 M 上の水素も負電荷に変えることができ、メタロールジアニオン($C_4MH_4^{2-}$)とすることができる。今回、国立大学法人 埼玉大学[学長 山口宏樹]大学院理工学研究科 斎藤雅一教授らの研究グループは、スズを骨格に有するメタロールジアニオン(スタンノールジアニオン)骨格を用い、従来のシクロペンタジエニルアニオンでは決して合成することができない中性の累積サンドイッチ化合物を合成し、その新しい性質を明らかにすることに成功した。本成果は、2014年8月22日に、アメリカ化学会誌 The Journal of the American Chemical Society のオンライン速報版として公開された。

1. 研究の背景

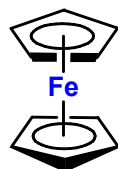
今日、遷移金属化合物は触媒や機能性物質として化学の様々な領域で用いられている。そのような遷移金属化合物の化学の歴史を紐解いてみると、1951年に合成され、1952年にその構造が明らかになったフェロセンの発見は一つのブレークスルーと考えられる。フェロセンはベンゼンと同様な芳香族性をもつ化合物：芳香族化合物であるシクロペンタジエニルアニオン($C_5H_5^-$)が鉄(II)イオンをサンドイッチした構造をもつ。当時、このようなサンドイッチ構造はそれまでに知られていない全く新しい概念の構造様式であった。現在では、鉄(II)イオンの電子不足を補うためにシクロペンタジエニルアニオンが鉄(II)イオンに配位して負電荷を供与している、と考え、このようなシクロペンタジエニルアニオンのことを遷移金属の配位子とよぶ。これまでに数多くのシクロペンタジエニルアニオンの類縁体が合成され、遷移金属の配位子として用いられている。



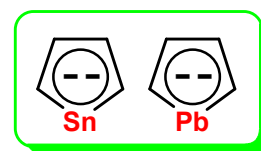
ベンゼン



シクロペンタジエニル
アニオン



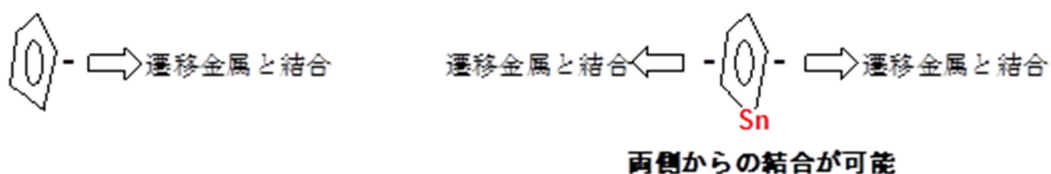
フェロセン



当研究室で合成に成功
した芳香族化合物

炭素上の置換基をを具体的に記さずに、省略してHとした。

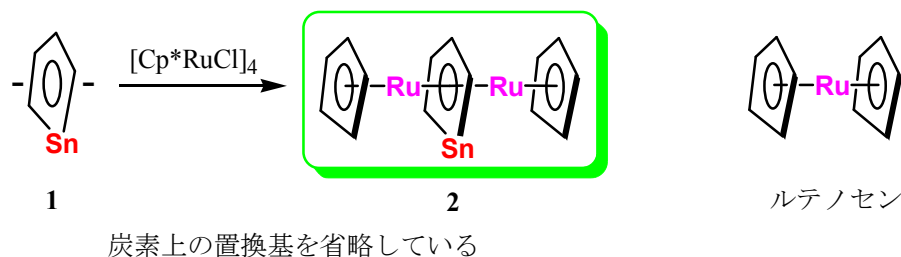
一方、シクロペンタジエニルアニオンの骨格を構成する炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、高周期元素 M 上の水素も負電荷に変えることができ、メタロールジアニオン(C₄MH₄2⁻)とすることができる。筆者らは、2002 年にスズを骨格に有するスタンノールジアニオン(C₄SnH₄2⁻)の合成に成功し、これがベンゼンやシクロペンタジエニルアニオンと同じ性質：芳香族性を有していることを明らかにした。また、2010 年には鉛の類縁体(C₄PbH₄2⁻)の合成にも成功し、この化合物においても芳香族性が維持されることを世界で初めて明らかにした。この成果はサイエンス誌に掲載され、世界中で注目を集めた。このような化学種はマイナス 2 の電荷をもつため、マイナス 1 の電荷をもつシクロペンタジエニルアニオンとは根本的に異なる配位子としてはたらく可能性がある。即ち、シクロペンタジエニルアニオンの場合、電荷がマイナス 1 であるために、環の片側で遷移金属の電子不足を補う(配位する)のに対し、マイナス 2 の電荷をもつ化学種の場合、環の両側でそれぞれマイナス 1 の電荷を使って遷移金属に配位する、と予測できる。従って、工夫次第では、サンドイッチ構造が累積した化合物の合成が可能になる。



今回、シクロペンタジエニルアニオンを用いては決して合成することができない中性の累積サンドイッチ化合物を合成し、その新しい性質を明らかにすることに成功した。

2. 研究の成果

スタンノールジアニオン 1 に 0.5 当量の [Cp*₂RuCl]₂ (Cp* = C₅Me₅) を作用させたところ、スタンノール環の両側にルテニウムが配位した初めての中性累積サンドイッチ化合物 2 の合成に成功した。ルテニウムは鉄と同族の高周期元素であり、フェロセンと同様にルテノセンというサンドイッチ化合物が存在する。従って、化合物 2 は、分子内に 2 つのルテノセン構造を有するとみなすことができる。このような構造はシクロペンタジエニルアニオンのような炭素のみからなる配位子では達成不可能であることから、重元素に特有の現象として基礎化学的に意義深い。



続いて得られた累積サンドイッチ化合物 2 の電気化学的な挙動を調べたところ、2 はフェロセンよりも酸化されやすいことがわかった。この現象は、ルテノセンはフェロセンよりも酸化されやすいこととは対照的で、常

識では考えられないことである。これは、スズという重原子の導入により、ルテニウムに対する配位子の電子供与能がシクロペンタジエニルアニオンの場合よりも増加し、ルテニウム原子の電子密度が極めて上昇したためであると考えられる。即ち、スタンノールジアニオンの電子供与能は、遷移金属原子固有の性質を変えてしまうほど大きい。

3. 今後の展望

今回の研究成果により、中性累積サンドイッチ化合物という新しい化合物の概念が誕生した。また、この化合物の性質を調べたところ、スタンノールジアニオンの強力な電子供与能が明らかになった。今回はルテニウムを用いたが、今後、様々な遷移金属原子を有する累積サンドイッチ化合物の誕生が期待される。そのようにして合成された累積サンドイッチ化合物は、その電気化学的な挙動を活かした機能性分子さらには触媒としての応用が期待される。

即ち、本成果は、新しい機能性分子や触媒反応発見に繋がる基礎化学的に重要なものである。

4. 論文情報

"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.*, in press.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja507330p>

問い合わせ先

埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門
教授 齋藤 雅一
TEL:048-858-9029
E-Mail:masaichi@chem.saitama-u.ac.jp

〒338-8570 さいたま市桜区下大久保255 埼玉大学

本件発信元：総務部総務課広報担当（岡田・伊藤）

TEL:048-858-3932・3927 FAX:048-858-9057 e-mail:koho@gr.saitama-u.ac.jp