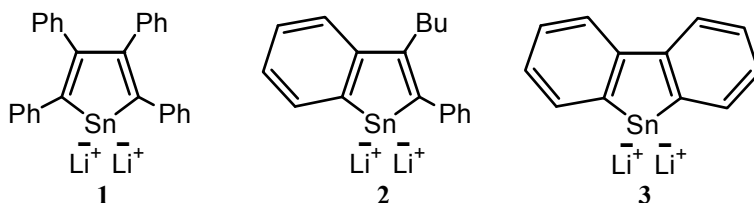


芳香族系拡張への挑戦：重い芳香族化合物の合成、構造及び反応

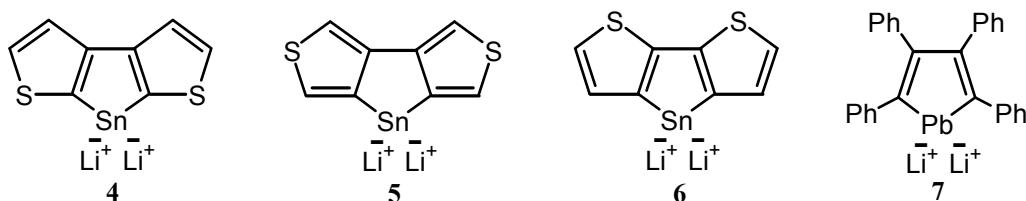
プロジェクト代表者：斎藤 雅一（理工学研究科・准教授）

<序>

ベンゼンやジエンのような芳香族化合物や共役 π 電子系化合物の骨格を構成する元素を炭素から同族で高周期の元素に置き換えると、炭素の系には見られなかったような興味ある性質を示すことが明らかになりつつある。しかし、このような研究はケイ素及びゲルマニウムの系に留まっており、周期表においてゲルマニウムより一層炭素から遠ざかった第 5 周期のスズをこのような π 電子系の骨格に組み込んでも芳香族性が発現するかどうかについては、申請者が研究を始めた 2000 年頃には明らかにされていなかった。これまでに報告者は、スズを骨格に含む初めての芳香族化合物となるスタンノールジアニオン **1** の合成に成功し、芳香族性を有しながらもベンゼン系芳香族化合物とは異なった電子状態を持つ、新しい芳香族系であることを明らかにした。さらにベンゾ縮環の芳香族性に及ぼす影響も調べ、ベンゾ縮環スタンノールジアニオン **2** 及び **3** のスタンノール環の芳香族性がベンゼン環のそれよりも大きいことを明らかにした。



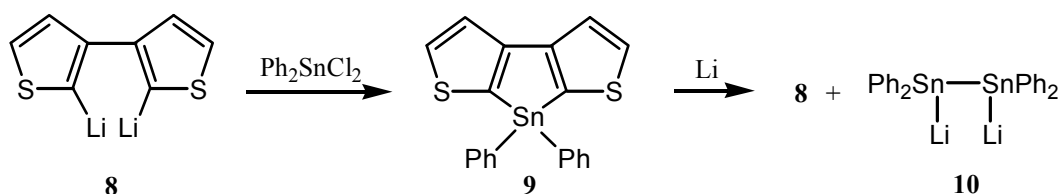
芳香族性の概念は有機化学の根幹の一つを成す重要な基礎概念であり、それを拡張し、全周期表に亘って体系的に理解するような概念を構築することができれば、基礎化学的に大変意義深い。そこで本研究では新しい芳香族性を体系付けるためには、 π 電子系に様々な摂動を加えた物質群の性質を明らかにすることが必要だと考え、スタンノール環にチオフェン環を縮環させた様々なタイプのスタンノールジアニオン **4-6** を合成することを目指した。さらに最高周期の鉛を有するプルンボールジアニオン **7** を合成し、究極の高周期元素である鉛を含む芳香族系の世界が構築されるのかを調べることを目的とした。



<結果と考察>

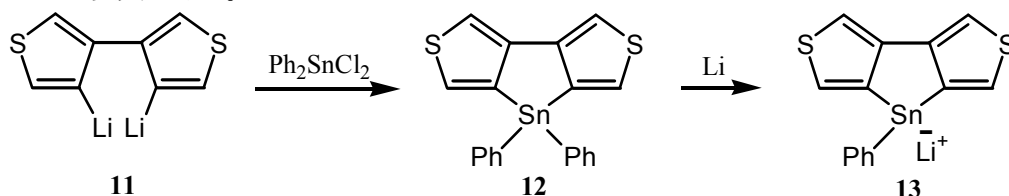
1. チオフェン縮環スタンノール **9** の還元

ジリチオビチオフェン **8** から合成したチオフェン縮環スタンノール **9** をリチウムにより還元したところ、予想したジアニオン **4** は生成せず、チオフェン炭素-スズ結合が切れ、ジリチオビチオフェン **8** 及びジスタンナン-1,2-ジアニオン **10** が生成した。



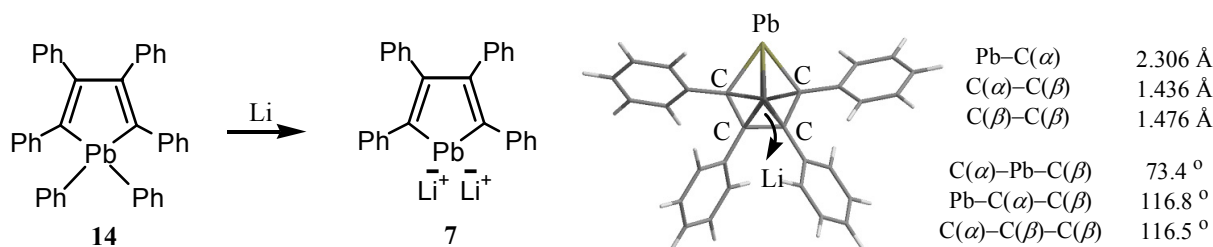
2. チオフェン縮環スタンノール **12** の還元

次に、チオフェン縮環の様式が異なる系の検討を行った。ジリチオビチオフェン **11** から合成したチオフェン縮環スタンノール **12** をリチウムにより還元したところ、チオフェン縮環スタンノールアニオン **13** を単離することに初めて成功した。**13** の ^7Li NMR では-2.2ppm にシグナルを観測した。これは非芳香族化合物であるスタンノールアニオン(-0.64ppm)と芳香族性を有するスタンノールジアニオン **1**(-4.4ppm)のシグナルの中間に位置することから、チオフェン縮環スタンノールアニオン **13** の電子状態は大変興味深い。



3. プルンボールジアニオンの合成と芳香族性の見積もり

最高周期の鉛を炭素 π 電子系に組み込んでも芳香族性の概念が成り立つかどうかに関心を持ち、ヘキサフェニルプルンボール **14** のリチウムによる還元を行ったところ、プルンボールジアニオン **7** の合成に初めて成功した。



その芳香族性を見積もるために理論計算を行ったところ、**7** の最安定構造は平面構造で、五員環内の炭素-炭素結合交替はほとんどなかった。また **7** の NICS(1)値は-6ppm と算出され、芳香族化合物であるスタンノールジアニオン **1** のそれ(-6ppm)とほとんど同じ値であったので、プルンボールジアニオン **7** は炭素 π 電子系骨格に鉛を含む初めての芳香族化合物であることがわかった。

<まとめ>

炭素 π 電子系骨格に高周期元素を有する新しい芳香族性を体系的に理解するためには、 π 電子系に様々な摂動を加えた物質群の性質を明らかにすることが必要だと考え、チオフェン縮環スタンノールの還元を行ったところ、チオフェン縮環スタンノールアニオン **13** の単離に初めて成功した。また、プルンボールジアニオン **7** が芳香族化合物であることを初めて示し、芳香族性の概念が第 6 周期元素の系にも成り立つことを実験的に初めて示した。

<関連成果論文>

1. "Synthesis and Structures of Polychalcogenadistannabicyclo[k.l.m]alkanes", M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima and M. Ikeda, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2729-2735 (2007).
2. "3,5-Bis(trimethylsilyl)triphenylene[1,12-bcd]thiophene", M. Saito, T. Tanikawa and T. Tajima, *Acta Crystallogr. E.*, **63**, o2923 (2007).
3. "Synthesis and Reactions of a Novel Bulky Aryllithium", M. Saito, Y. Okuyama, T. Tajima, D. Kato and M. Yoshioka, *Appl. Organomet. Chem.*, **21**, 604-611 (2007).
4. "Synthesis and Structure of Pentaorganostannate Having Five Carbon Substituents", M. Saito, S. Imaizumi, T. Tajima, K. Ishimura and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10974-10975 (2007).
5. "Stepwise Oxidation of the Stannole Dianion", R. Haga, M. Saito and M. Yoshioka, *Chem. -Eur. J.*, **14**, 4068-4073 (2008).