

炭素 π 電子系骨格にスズや鉛を有する芳香族化合物の合成、構造、及び反応

大学院理工学研究科物質科学部門 斎藤 雅一

Department of Chemistry

Masaichi SAITO

筆者は 1996 年 10 月に埼玉大学に着任して以来、科学分析支援センター(以下、分析センターと略す)の機器に全面的に助けられながら研究を行ってきた。一時間おきに目覚まし時計をかけながら機器の隣りで眠り、夜通し測定をしたことは何度もあるし、閑散とした土日の分析センター内で、我が物顔で機器を独占したこともある。他核 NMR をプローブ交換なしで測定できるようになった時は、ほとんど夢を見ているような幸せな気持ちになった。さらに、学生の頃には測定に一週間かかるような経験もしている X 線構造解析が数時間で終わるような機器が導入された時には、幸せな気分を通り越して、よりよい研究を産み出さなくてはならないという使命感が強くなった。そのような恵まれた研究環境を与えてくれた分析センター及びわがままを聞いて下さった職員の方々に感謝しつつ、分析センター30 周年に寄せ、筆者の研究の一部を紹介したい。

1. 序論

ベンゼンが 1825 年に Faraday によって単離され、1865 年に Kekulé にその構造が提案されて以来、芳香族化合物は化学の範疇を超え、今日では科学全般にわたる重要な化合物群の一つとして認知されている。しかし、チオフェンにおける硫黄などの一部の例外を除くと、芳香族化合物の骨格を構成する元素は第 2 周期の元素に限られていた。そこで、骨格炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、芳香族性がどのように変化するのかに興味を持たれる。このような素朴なかつ根本的な疑問を解決すべく、これまでに多くのケイ素やゲルマニウムを炭素 π 電子系骨格に組み込んだ化合物の合成が試みられている。特にシクロペンタジエニルアニオンの炭素をケイ素及びゲルマニウムに置き換えた化合物の合成研究は、1990 年の最初の報告⁽¹⁾を皮切りに飛躍的に進み、合成された多くの化合物に芳香族性が発現していることがわかっている⁽²⁾(Chart 1)。しかし、筆者らが研究を始めた 2000 年当初、さらに高周期のスズや鉛を炭素 π 電子系骨格に組み込んでも芳香族性が発現するかどうかはわかっていなかった。そこで、シクロペンタジエニルアニオンのスズ及び鉛類縁体の合成を目指した研究に着手した。

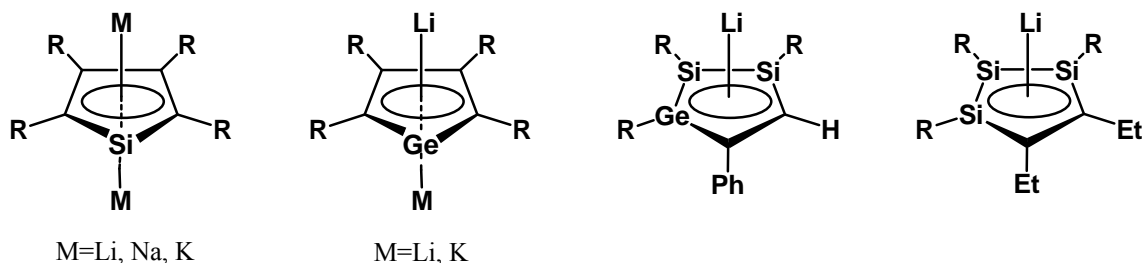


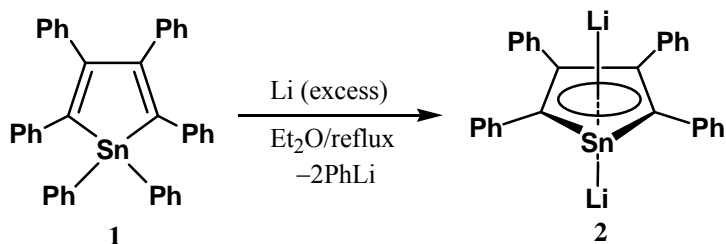
Chart 1 芳香族性を有するシクロペンタジエニルアニオンの高周期類縁体

2. 結果と考察

(a) ジリチオスタンノールの合成と芳香族性

エーテル中、ヘキサフェニルスタンノール 1⁽³⁾に過剰量のリチウムを作用させたところ、ジリチオスタンノール 2 とフェニルリチウムの混合物を得た。そこで、この混合溶液を加熱還流させたところ、フェニルリチウムはベンゼンへ

と完全に分解し、ジリチオスタンノール **2** を単離することに成功した⁽⁴⁾(Scheme 1).



Scheme 1 ジリチオスタンノール **2** の合成

2 の X 線構造解析を行ったところ、**2** のスタンノール環は平面で、しかも炭素－炭素結合交替がなかった(Figure 1). 従って、**2** はかなりの芳香族性を有していることが示唆された. 最終的に理論計算も併用し、ジリチオスタンノール **2** が炭素 π 電子系骨格にスズを有する初めての芳香族化合物であることを明らかにした^(4b).

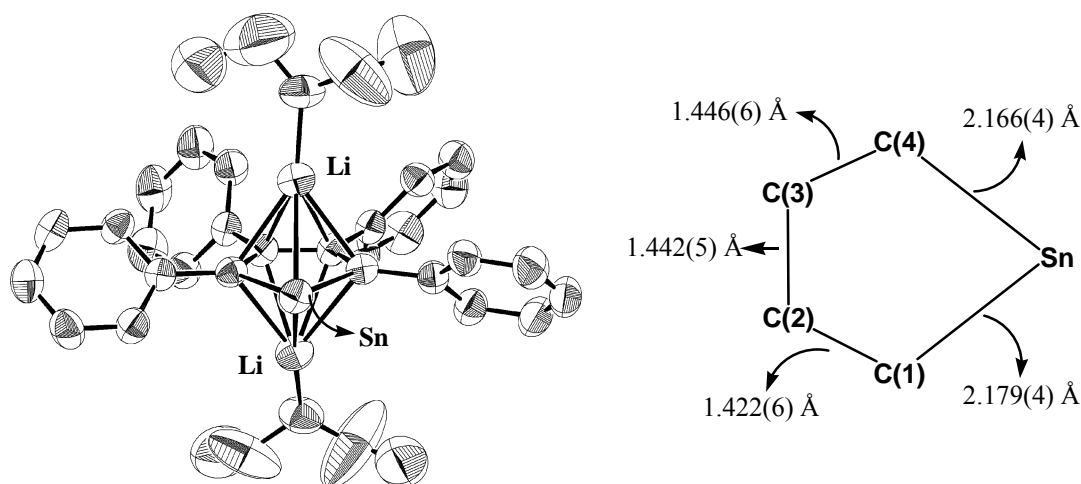
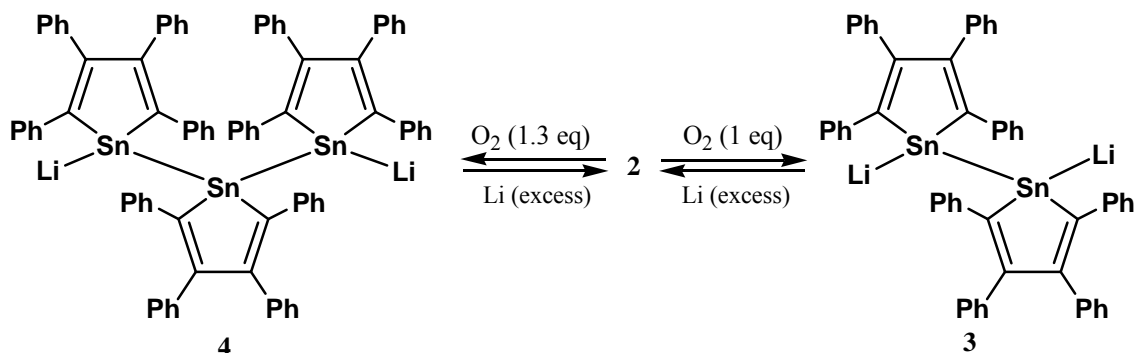


Figure 1 ジリチオスタンノール **2** の ORTEP 図(確率 40%に設定された熱振動楕円体)とスタンノール環内の炭素－炭素結合長

(b) ジリチオスタンノール **2** と酸素の反応

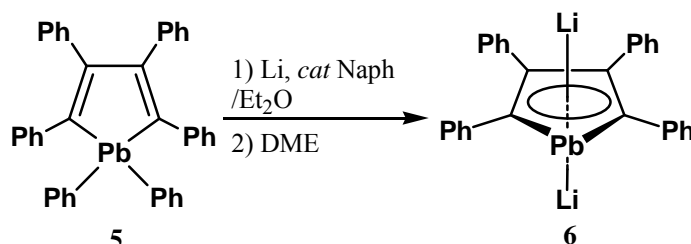
ジリチオスタンノール **2** の反応性を調べる過程で、酸素との興味深い反応を見出した. ジリチオスタンノール **2** に 1 当量の酸素を作用させたとこ、反応はきれいに進行し、ほぼ定量的に 1,2-ジリチオジスタンノール **3** が得られた⁽⁵⁾(Scheme 2). この反応は酸素の当量に敏感らしく、1.3 当量の酸素を作用させると 1,3-ジリチオトリスタンノール **4** が得られ⁽⁶⁾, 過剰量の酸素を作用させると、複雑な混合物が得られた(Scheme 2). **3**, **4** に過剰量のリチウムを作用させると、定量的にジリチオスタンノール **2** が再生したことから、これらは可逆な酸化・還元系を構築していることがわかった.



Scheme 2 ジリチオスタンノール **2** の酸化反応

(c) ジリチオプレンボールの合成と芳香族性

芳香族性の概念がスズの系にまで拡張されたので、次なる興味は最高周期の鉛を炭素 π 電子系骨格に組み込んだらどうなるか、ということであった。そこで、エーテル中、ヘキサフェニルプレンボール **5**⁽⁷⁾ に過剰量のリチウムを作用させ、ジリチオプレンボール **6** を合成した⁽⁸⁾(Scheme 3)。



Scheme 3 ジリチオプレンボール **6** の合成

6 のX線構造解析を行ったところ、**2** の場合と同様に、プレンボール環は平面で、しかも炭素－炭素結合交替がなかった(Figure 2)。従って、**6** はかなりの芳香族性を有していることが示唆された。最終的に理論計算も併用し、ジリチオプレンボール **6** が炭素 π 電子系骨格に鉛を有する初めての芳香族化合物であることを明らかにした⁽⁸⁾。

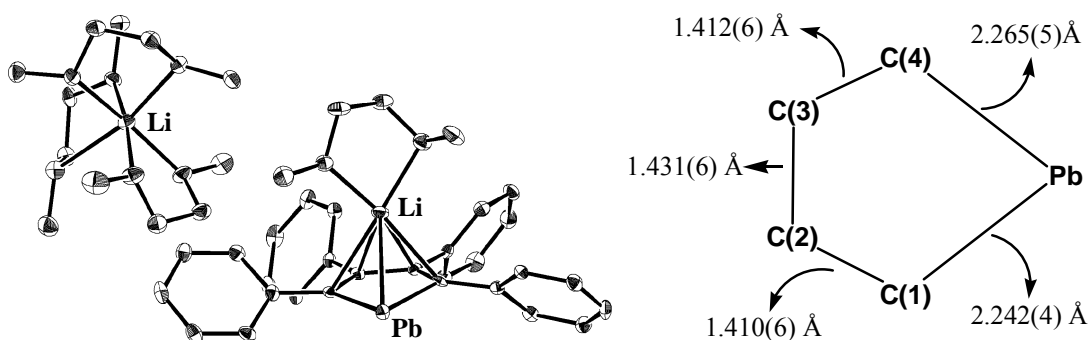


Figure 2 ジリチオプレンボール **6** の ORTEP 図(確率 40%に設定された熱振動楕円体)とプレンボール環内の炭素－炭素結合長

3. まとめ

ジリチオスタンノール **2** 及びジリチオプレンボール **6** の合成に成功し、これらが炭素 π 電子系骨格にスズ及び鉛を有する初めての芳香族化合物であることを明らかにした。即ち、芳香族性の概念がスズのみならず第 6 周期元素の鉛の系にまで拡張され得ることを初めて明らかにした。

4. 謝辞

本成果は多くの学生の献身的な努力によって達成されました。特に、芳賀隆太博士及び坂口正史修士には深く感謝申し上げます。また、本研究における理論計算を行って下さった分子科学研究所の永瀬茂先生、石村和也先生(現在、神戸大学システム情報学研究科)及び首都大学東京の波田雅彦先生に深く感謝します。

5. 参考文献

- (1) Joo, W-C.; Hong, J-H.; Choi, S-B.; Son, H-E.; Kim, C. H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 27.
- (2) For a review, see: Saito, M.; Yoshioka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 765.
- (3) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Heteroatom Chem.* **2001**, 15, 349.

- (4) (a) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Chem. Commun.* **2002**, 1002. (b) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6553.
- (5) Haga, R.; Saito, M.; Yoshioka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4934.
- (6) Haga, R.; Saito, M.; Yoshioka, M. *Chem. –Eur. J.* **2008**, *14*, 4068.
- (7) Saito, M.; Sakaguchi, M.; Tajima, T.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 1068.
- (8) Saito, M.; Sakaguchi, M.; Tajima, T.; Ishimura, K.; Nagase, S.; Hada, M. *Science* **2010**, *328*, 339.