

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655029

研究課題名（和文）新しい電子系である  $\sigma$  芳香族及び反芳香族化合物の探究研究課題名（英文）Investigation on  $\sigma$ -Aromatic and  $\sigma$ -Antiaromatic Compounds

研究代表者

斎藤 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

研究成果の概要（和文）：アルミニウムトリクロリドの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体を還元したところ、ジクロロアルミニウムラジカルが生成していることがわかった。また、かさ高いシリル基を有するジクロロアルマンの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体の還元では、窒素上の置換基が脱離し、アルミニウムが転位した予想外の生成物が得られた。1,2-ビス（フェニルセレン）ベンゼンジブロミドの脱臭素反応を検討したところ、トリブロモボランとの反応ではブロモセレンニウムカチオンが、銀試薬との反応では予想外のセレンアントレニウムカチオンが生成した。

研究成果の概要（英文）：Reduction of aluminum trichloride-*N*-heterocyclic carbene adduct with lithium naphthalenide afforded dichloroaluminum radical, the formation of which was evidenced by a trapping experiment. Reduction of *N*-heterocyclic carbene adduct of dichloroaluminum bearing a bulky silyl substituent provided an unexpected compound through migration of an aluminum moiety and elimination of a substituent on the nitrogen atom. Debrominative reactions of 1,2-bis(phenylseleno)benzene dibromide with tribromoborane and Ag reagents gave bromoselenonium cation and unexpected selenanthrenium cations, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： $\sigma$  芳香族性・ $\sigma$  反芳香族性・アルミニウム・ヘキサカルコゲノベンゼン

## 1. 研究開始当初の背景

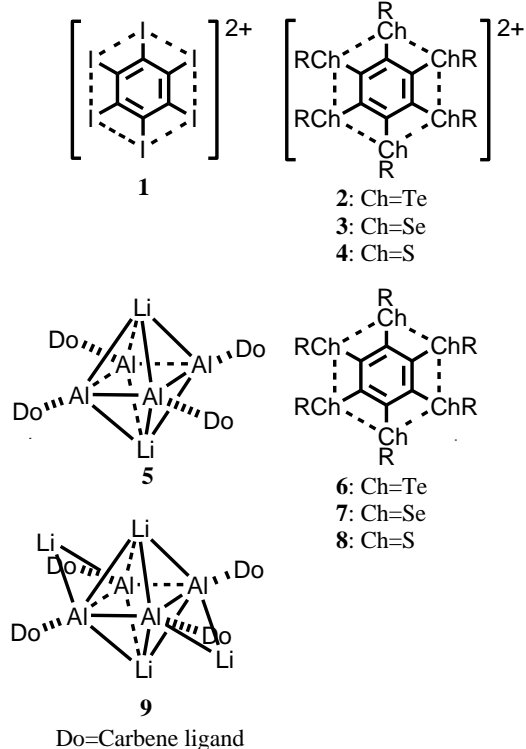
芳香族性や反芳香族性の概念は、ベンゼンやシクロブタジエンの特異な構造や反応性を説明する概念として提案され、現在では有機化学の枠組みを超えた化学全般にわたる重要な概念となっている。近年、芳香族化合物の骨格炭素を同族で高周期の元素に置き換えても芳香族性が発現するかどうかに興味を持たれており、研究代表者はスズや鉛を骨格に有する芳香族化合物の合成に初めて成功した(Saito *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6553-6556 (2005); *Science*, **328**, 339-342 (2010) など)。このような芳香族性及び反芳香族性は

いずれの場合も  $\pi$  電子の非局在化により発現している。一方、 $\sigma$  電子が非局在しても同じような性質が発現してもいいのではないかと考えられるが、そのような性質をもつ  $\sigma$  芳香族及び反芳香族化合物の研究はほとんどない。わずかな研究例として、ヘキサヨードベンゼンジカチオン **1** が  $\sigma$  芳香族性を有していると提案されたが(Martin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5827 (1988))、構造の詳細は不明のままである。また、真空中で発生した  $\text{Li}_2\text{Al}_4$  の  $\sigma$  芳香族性及び  $\text{Li}_4\text{Al}_4$  の  $\sigma$  反芳香族性が理論計算により議論されているにすぎない(Wang *et al.*, *Science*, **291**, 859 (2001); Wang *et al.*,

*Science*, **300**, 622 (2003)). しかし、ごく最近、理論計算により電子状態の詳細が報告され (Ciofini *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **435**, 171 (2007); Fowler *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 1421 (2008)), 脚光を浴びる兆しがあるが、凝縮相で安定な  $\sigma$  芳香族及び反芳香族化合物は知られていない。

## 2. 研究の目的

$\sigma$  芳香族及び反芳香族化合物の構造や反応性を調べるためには、気相中で発生するような化合物ではなく、凝縮相で安定な化合物を合成する必要があると考えられる。そこで、有機化学的手法を用いて  $\sigma$  芳香族及び反芳香族化合物を安定化して合成・単離し、その性質を調べ、 $\sigma$  電子による新しい特異な非局在電子系の概念を構築することを目指す。合成を目指す  $\sigma$  芳香族化合物として、ヘキサヨードベンゼンジカチオン **1** の等電子体であるヘキサテルロベンゼンジカチオン **2** 及びその軽元素類縁体 **3-4**、さらには Wang らの報告を参考に、アルミニウム上ルイス塩基で安定化された **5** を設計した。また、 $\sigma$  反芳香族化合物として、**2-4** の中性類縁体 **6-8**、さらには Wang らの報告を参考に設計した **9** を合成し、得られた化合物の  $\sigma$  芳香族性及び反芳香族性を解明することを研究の目標に設定した。



## 3. 研究の方法

(1) アルミニウムトリハライドの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体を合成し、その還元反応によるアルミニウム-アルミニウム結合を有するクラスター型の  $\sigma$  芳香族及び反芳香族

化合物の合成を目指す。

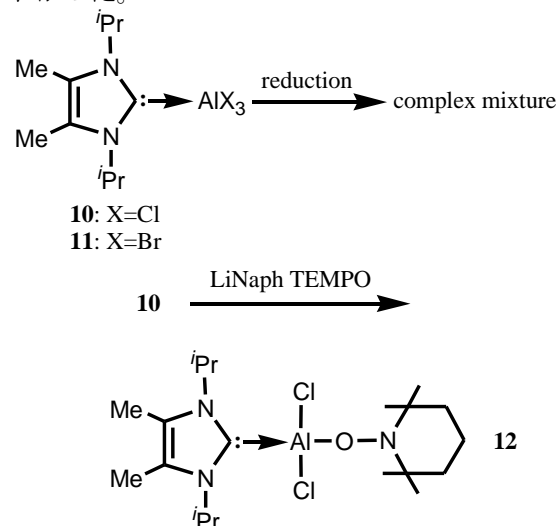
(2) ヘキサカルコゲノベンゼンの酸化反応による  $\sigma$  芳香族化合物の合成を目指す。

## 4. 研究成果

### (1) アルミニウムトリハライドの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体の合成及びその還元反応

アルミニウムトリクロリド及びトリブロミドの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体 **10-11** を新規に合成し、その分子構造を X 線構造解析により明らかにすることに成功した。

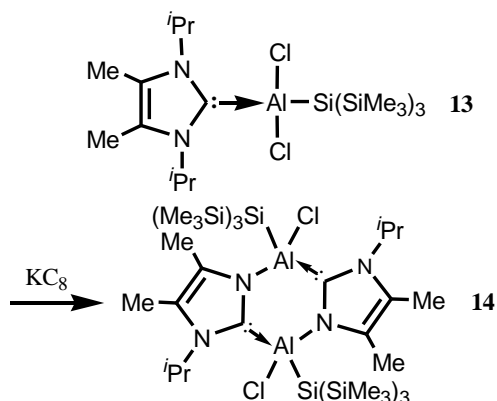
次にさまざまな条件下での **10-11** の還元反応を検討したが、いずれの場合も反応は複雑であった。しかし、トリクロリド付加体 **10** をリチウムナフタレニドで還元すると、得られた反応混合物は EPR 活性であった。そこで、TEMPO 存在下で還元反応を行ったところ、ジクロロアルミニウムラジカルの発生を示唆する TEMPO 付加体 **12** が得られた。つまり、還元条件でアルミニウム-塩素結合が切断されることはわかったが、アルミニウム-アルミニウム結合形成は起きていないことがわかった。



### (2) かさ高いシリル基を有するジクロロアルマンの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体の合成及びその還元反応

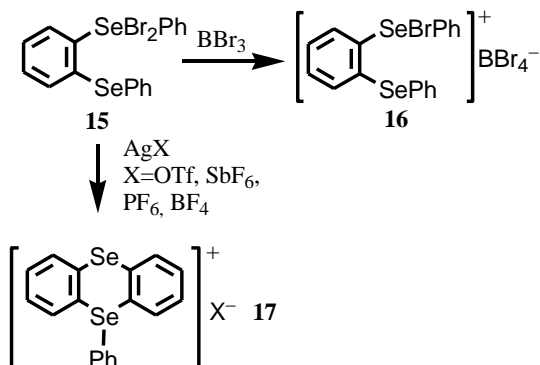
クロロアルミニウムラジカルの生成は示唆されたものの、アルミニウムトリクロリド及びトリブロミドの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体 **10-11** の還元反応は複雑であったので、反応中間体を安定化することを目的に、アルミニウム上にかさ高いトリス(トリメチルシリル)シリル基を有するジクロロアルマンの *N*-ヘテロ環状カルベン付加体 **13** を合成し、その還元反応をさまざまな条件下で検討したところ、予想外にも、窒素上のイソプロピル基が脱離し、その窒素がアルミニウム上に結合したため、化合物 **14** が生成した。この反応においても、アルミニウム-アルミニウム

ム結合形成反応は進行しなかった。



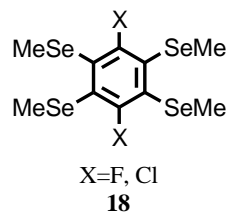
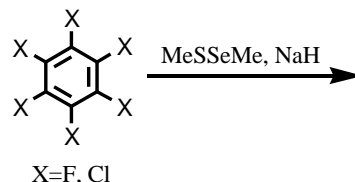
### (3) 1,2-ビス(フェニルセレン)ベンゼンジプロミドの脱臭素反応

ヘキサキス(フェニルセレン)ベンゼン**7**の直接酸化は複雑であったので、目指すジカチオンの部分構造と見なすことができる1,2-ビス(フェニルセレン)ベンゼンジカチオンの合成を検討した。1,2-ビス(フェニルセレン)ベンゼンジプロミド**15**とトリプロモボランとの反応では一つの臭素が脱離し、プロモセレンニウムテトラプロモボラート**16**が生成した。一方、ジプロミド**15**と銀試薬との反応では、予想外のセレンアントレニウムカチオン塩**17**が生成した。化合物**16-17**の分子構造をX線構造解析により明らかにした。また、理論計算を行ったところ、化合物**16**の臭素に結合したカチオン性のセレン原子に対し、オルト位のセレン原子の非共有電子対が電子供与していることに由来する軌道が見つかった。さらにAIM計算も併せ用いた結果、セレン-セレン原子間には結合性の相互作用があることがわかった。このような相互作用がベンゼン環のオルト位で発現するというのは、これが初めての例である。従って、ヘキサキス(フェニルセレン)ベンゼンジカチオン**7**が生成したとすると、そのセレン-セレン間にも十分な結合性相互作用が発現し、その結果、 $\sigma$ 芳香族性が発現することが期待される。



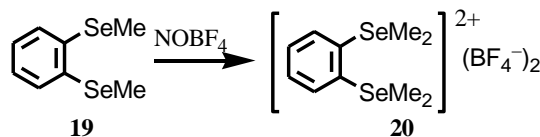
### (4) 多置換メチルセレンベンゼンの合成研究

1,2-ビス(フェニルセレン)ベンゼンジプロミド**15**の脱臭素化反応において、ベンゼン環のオルト位で反応が進行して環化生成物**17**が生成したので、セレン上の置換基をメチル基に換えれば、環化反応が進行しないと考えた。そこで、多置換メチルセレンベンゼンの合成を検討した。現在までのところ、四置換体**18**の合成までは達成している。



### (5) 1,2-ビス(メチルセレン)ベンゼンの酸化反応

いくつかのメチルセレン置換ベンゼンの合成に成功したので、次に、最も単純な多置換メチルセレンベンゼンである1,2-ビス(メチルセレン)ベンゼン**19**の酸化反応を検討した。酸化剤として $\text{NOBF}_4$ を用いたところ、予想外にセレン上のメチル基が転位し、一つのセレン原子上に二つのメチル基があるジメチルセレンニウムジカチオンの $\text{NOBF}_4$ 塩**20**が得られた。理論計算を行ったところ、**20**のセレン-セレン間には結合性相互作用がないことがわかった。



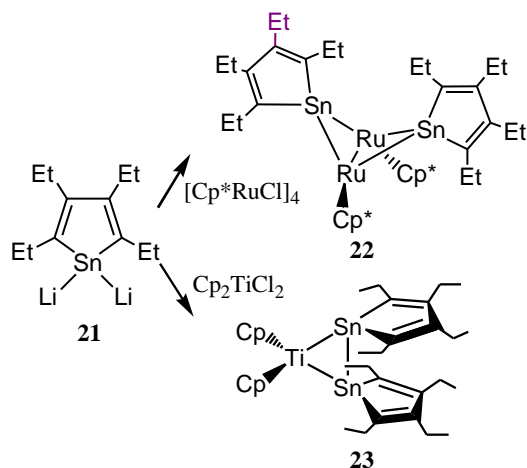
### (6) ジリチオスタンノールから合成された特異な電子状態をもつ遷移金属錯体

ジリチオスタンノールを遷移金属の配位子として用いることを目指し、様々な遷移金属試薬との反応を検討した。

ジリチオスタンノール**21**と $[\text{Cp}^* \text{RuCl}]_4$ との反応では、バタフライ型の $\text{Ru}_2\text{Sn}_2$ 四員環を有する錯体**22**が生成した。このルテニウム-ルテニウム結合距離は極めて短かったので、理論計算を用いて、その短縮の原因を探ったところ、 $\text{Ru}_2\text{Sn}$ 三員環部分に非局在化した $\sigma$ 軌道が存在することがわかった。その非局在化がもたらす影響を調べる目的で、芳香族性の指標として広く用いられているNICS値を計算したところ、この三員環部分にはかなりの芳香族性があることが示唆された。即

ち、この三員環は遷移金属元素と典型元素からなる新しいタイプの $\sigma$ 芳香族化合物であることが示唆された。

一方、ジリチオスタンノール**21**と $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ との反応では、 $\text{TiSn}_2$ 三員環構造をもつ錯体**23**が得られた。理論計算を行ったところ、この三員環にも非局在化した $\sigma$ 軌道が見つかり、 $\sigma$ 芳香族性を有していることが示唆された。



(7) 得られた成果の国内外の位置づけとインパクト及び今後の展望

当初の目的であった $\sigma$ 芳香族及び反芳香族化合物の合成には至らなかったが、セレンの系においては、その部分骨格を有するカチオン種の合成に成功し、ベンゼン環のオルト位に位置するセレン-セレン間に結合性相互作用が発現することを初めて見出した。この知見は、 $\sigma$ 芳香族化合物を設計するための基本指針となるものであり、これまでにない $\sigma$ 芳香族の化学を拓ききっかけとして、国内外に大きなインパクトを与えると考えている。

また、アルミニウム-アルミニウム結合をもつクラスター型の $\sigma$ 芳香族及び反芳香族化合物を合成するためには、アルミニウム-アルミニウム結合をもつ原料を用いた方がいいのではないかと考えられる。

さらに、ジリチオスタンノールを用いて合成した金属錯体が $\sigma$ 芳香族性を有すると示唆されたので、これまでに知られている遷移金属錯体の電子状態を $\sigma$ 芳香族性というキーワードで解釈し直すことができるかもしれないと考えている。即ち、遷移金属錯体の世界に新しい考え方を導入できるかもしれない。もしこの考え方が浸透すれば、古くから研究されている遷移金属錯体の世界に大きなインパクトを与えると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① M. Saito, M. Fujita, Y. Kanatomi and K. Ishimura, Debromination of 1,2-Bis(phenylseleno)benzene Dibromide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. DOI: 10.1246/bcsj.20130098
- ② T. Kuwabara, M. Saito, J. D. Guo and S. Nagase, Unexpected Formation of  $\text{Ru}_2\text{Sn}_2$  Bicyclic Four-membered Ring Complexes with Butterfly and Inverse Sandwich Structures, *Inorg. Chem.*, **52**, 3585-3587 (2013), DOI: 10.1021/ic302782n 査読あり

〔学会発表〕(計15件)

- ① 松岡亮太、斎藤雅一、ジクロロシリルアルマン-N-ヘテロ環状カルベン付加体の合成、構造及び反応、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学
- ② 藤田雅大、斎藤雅一、多置換メチルセレンベンゼンの合成と酸化反応、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学
- ③ 斎藤雅一、桑原拓也、Guo Jing Dong、永瀬茂、テトラエチルジリチオスタンノールと4族遷移金属試薬の反応、第23回基礎有機化学討論会、2012年9月21日、京都テルサ
- ④ 桑原拓也、斎藤雅一、Guo Jing Dong、永瀬茂、Synthesis and Structures of Complexes Having a Ti-Sn Double-bond and a  $\text{Ti}_2\text{Sn}_4$  Six-membered Ring、第59回有機金属化学討論会、2012年9月15日、大阪大学
- ⑤ 桑原拓也、斎藤雅一、Guo Jing Dong、永瀬茂、Synthesis and Structures of Titanastannene Coordinated by a Stannylene and  $\text{Ti}_2\text{Sn}_4$  Ring Compound、12th International Conference on Inorganic Ring Systems、2012年7月30日、Victoria (Canada)
- ⑥ 桑原拓也、斎藤雅一、Guo Jing Dong、永瀬茂、Reactions of Dilithiostannole with Group 4 and 10 Transition Metal Complexes、10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ポスター賞受賞)、2012年5月22日、京都大学
- ⑦ 藤田雅大、斎藤雅一、Debromination Reactions of 1,2-Bis(phenylseleno)benzene Dibromide、10th International Conference on Heteroatom Chemistry、2012年5月21日、京都大学
- ⑧ 藤田雅大、斎藤雅一、1,2-ビス(フェニルセレン)ベンゼンジブロミドの脱臭素化反応、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、慶應義塾大学
- ⑨ 松岡亮太、斎藤雅一、アルミニウムトリクロリド-N-ヘテロ環状カルベン付加体の還元反応の追跡、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、慶應義塾大学
- ⑩ 桑原拓也、斎藤雅一、Guo Jing Dong、永瀬茂、スタンノールを配位子とする4族及び8族金属錯体の合成と構造、日本化学会第92

春季年会、2012年3月26日、慶應義塾大学  
⑪ 斎藤雅一、典型元素と遷移金属元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の合成、日本化学会第92春季年会(特別企画講演)、2012年3月25日、慶應義塾大学

⑫ 松岡亮太、斎藤雅一、アルミニウムトリプロミド-*N*-ヘテロ環状カルベン付加体の合成、構造及び還元反応、第38回有機典型元素化学討論会、2011年12月8日、石川県立音楽堂邦楽ホール

⑬ 桑原拓也、斎藤雅一、Guo Jing Dong、永瀬茂、 $\sigma$ -芳香族性を有するスタンニレン架橋ルテニウム二核錯体及びその関連化合物の合成と構造、第61回錯体化学討論会(学生講演賞受賞)、2011年9月17日、岡山理科大学

⑭ 桑原拓也、斎藤雅一、Guo Jing Dong、永瀬茂、*Synthesis and Structures of  $\sigma$ -Aromatic Metallabicyclo[1.1.0]butane and its Related Compounds*、第58回有機金属化学討論会(ポスター賞受賞)、2011年9月9日、名古屋大学

⑮ 松岡亮太、斎藤雅一、アルミニウムトリハライド-*N*-ヘテロ環状カルベン付加体の合成、構造及び還元反応、日本化学会第5回関東支部大会、2011年8月31日、東京農工大学

[その他]

ホームページ等:

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/English/indexEng.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

斎藤 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