

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 4 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14203

研究課題名(和文) 含高周期14族元素ジアニオン性 $8$  電子系化合物の合成とその反芳香族性の解明

研究課題名(英文) Synthesis and antiaromatic character of a dianionic compound bearing a heavier group 14 element

研究代表者

桑原 拓也 (Kuwabara, Takuya)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：60768654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい反芳香族化合物として、高周期14族元素を含むアニオン性 $8$ 電子系化合物を設計し、その合成を目指した。ジフェニルジペンスタネピンを合成し、それを低温下、リチウムで還元したところ、反応時間に応じて二種類の生成物、フェニルスタネピンアニオンのリチウム塩およびジリチオスタネピンを得た。

前者は実験および理論の両面から非芳香族化合物であると結論づけた。一方、後者は極めて不安定であり、反芳香族性に関する実験的な証拠を得るには至らなかった。しかし、理論計算の結果から、ジリチオ体が反芳香族性を有することが示唆された。つまり、本研究を通して新しいタイプの反芳香族の創製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、スズのジアニオン種という高周期元素の特異な電子状態を組み込んだ新たな反芳香族化合物の合成に成功した。本成果は、既存の反芳香族化合物が炭素や窒素などの第二周期の元素で構成される、という一般常識を覆し、スズのような第5周期の元素をもつ $4n$ 電子系化合物でも反芳香族化合物が発現する、ということを見いだした、基礎化学的に重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a tin analogue of cycloheptatrienyl anion from the reduction of the corresponding diphenyl derivative with lithium under low temperatures. A lithium salt of diphenylstannepinyl anion has been successfully isolated and characterized by NMR and X-ray diffraction studies, which indicates its non-aromatic character. In contrast, a similar reaction with a longer reaction time resulted in the formation of a further reduced species, dilithiostannepin, the formation of which was confirmed by a quenching reaction using iodomethane. Although isolation of this compound is unsuccessful so far due to its thermal instability, our theoretical studies indicate its global antiaromatic nature.

研究分野：有機元素化学

キーワード：反芳香族性 非芳香族性 高周期14族元素 ジアニオン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

芳香族性および反芳香族性の概念は、それぞれ $(4n+2)$  および  $4n$  電子系環状化合物の特異な安定性、不安定性を理解する上で非常に重要な概念である。これらの概念は、ベンゼンやピリジンなどに代表されるように、主に第二周期までの元素からなる化合物を対象に組み立てられてきた。この概念が高周期元素についても同様に成立するのか、という興味の下、高周期 14 族元素を骨格に含む芳香族化合物に関する研究例はこの 30 年間で広く研究され、「重い芳香族性」の化学は確立されつつある。しかしながら、重い反芳香族化合物に関する研究は、依然として例が極めて少なく、 $4n$  電子系反芳香族化合物であるシクロプタジエンの高周期類縁体に限られていた。つまり、シクロヘプタトリエニルアニオンなど、他の反芳香族化合物の高周期類縁体が反芳香族性をもつかどうかについてなど、重い反芳香族性については未解明な点が数多く残されていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $8\pi$  電子系反芳香族化合物であるシクロヘプタトリエニルアニオンに着目し、これの高周期類縁体が反芳香族性を示すかを調査することを目的とした。高周期 14 族元素の場合、モノアニオンだけでなくより一層還元が進んだジアニオン種も比較的容易に合成することができるので、重いシクロヘプタトリエニルジアニオンも標的化合物とし、これの反芳香族性も同様に調査した。

### 3. 研究の方法

シクロヘプタトリエニルアニオンのスズ類縁体である、スタンネピニルアニオンおよびジアニオンを合成し、その構造的特徴や各種 NMR、理論計算を用いてその電子状態を考察することで、これらの化合物が反芳香族性を示すかどうかを調べた。

まずは、ジベンゾスタンネピンのジフェニル体を新たに合成し、これをリチウムで還元することで、対応するモノアニオン、ジアニオンの合成を行った。

続いて、 $\pi$  共役系をさらに拡張したジナフトスタンネピリデンも別途合成し、これの二電子還元を行うことで、 $24\pi$  電子系のジリチオ体を得た。こちらについてもジベンゾの系と同様の手法で、電子状態を解明する。

### 4. 研究成果

ジベンゾスタンネピンのジフェニル体と金属リチウムを低温下、短時間反応させると、1 つの Sn-Ph 結合が還元的に切断され、対応するモノリチオ体を得た。これを DME から再結晶することで、スタンネピニルアニオンのリチウム塩の単離に成功し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。ジベンゾスタンネピン骨格は折れ曲がっており、中央の七員環はボート型構造を有していた。スズ中心ではピラミッド化がみられ、負電荷はスズ上に局在化していることがわかった。また、各種 NMR、理論計算の結果と併せて、この化合物が非芳香族化合物であると結論づけた。

一方、上記の反応の反応時間を長くすることで、さらにもう一段階還元が進行し、ジリチオスタンネピンが生成した。この化合物は極めて不安定であり、NMR による直接観測や単離には至らなかったが、ヨードメタンを用いた捕捉反応から、その生成を確認することができた。興味深いことに、この化合物は分子全体で  $16\pi$  電子系の反芳香族性を有していることが、理論計算から示唆された。また、還元反応を室温で行うと、ジリチオスタンネピンの分解反応が進行し、スズを失った *trans*-ジリチオスチルベンが生成することを見いだした。七員環の状態では *cis* 体であったことから、スズが脱離後に生成した *trans*-ジリチオスチルベンが過剰量のリチウムにより *cis* 体へ異性化したものと考えている。このジリチオスチルベンは結晶中では二量体を形成していることが X 線結晶構造解析により明らかとなった。

ベンゾ縮環の系では目的の反芳香族性を有するジリチオ体が不安定であったため、生成物の安定化を期待して、 $\pi$  共役系がさらに拡張されたナフト縮環の系について研究を行った。二価のスズを有する七員環を合成を目指し実験を行ったところ、意外にもスタンニレンの環状四量体が生成し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。

続いて、その環状四量体を過剰量の金属リチウムで還元することで Sn-Sn 結合が還元的に切断され、目的のジリチオ体を得た。還元後の  $^1\text{H}$  NMR では特徴的な高磁場領域 (4-6 ppm) にシグナルを観測したことから、反芳香族性常磁性管電流の存在が示唆された。また、この化合物の各六員環および七員環の NICS 値はいずれも正の値であった。すなわち、実験、理論の両面から、ナフト縮環ジリチオスタンネピンが反芳香族性を有することが示唆された。

このジリチオ体の単離を目指し、様々な配位性溶媒を用いて再結晶を検討してきたが、今のところ目的物の結晶化には至っていない。しかしながら、[2.2.2]クリプタンド存在下再結晶を行ったところ、予期せぬ反応が進行し、五員環と七員環のスタンナサイクルが Sn-Sn 結合により繋

がった、1,2-ジアニオン種が生成していた。興味深いことに、七員環のビニル炭素はプロトン化されており、このプロトン源は[2.2.2]クリプタンドであると考えられる。

以上より、本研究を通して、シクロヘプタトリエニルアニオンの高周期類縁体は非芳香族であるものの、そのジアニオン種が反芳香族性を有することを明らかにすることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuya Kuwabara, Kosuke Sakajiri, Yousuke Oyama, Shintaro Kodama, Youichi Ishii	4. 巻 38
2. 論文標題 Molybdenum-Mediated Vinylidene Rearrangement of Internal Acylalkynes and Sulfonylalkynes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1560-1566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahiro Kato, Takuya Kuwabara, Yasunori Minami, Tamejiro Hiyama, Youichi Ishii	4. 巻 92
2. 論文標題 Synthesis of Phosphaphenalenium Salts via P-C Reductive Elimination at a Ru(II) Center and Their Fluorescence Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1131-1141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii	4. 巻 39
2. 論文標題 A Tin Analogue of the Cycloheptatrienyl Anion: Synthesis, Structure, and Further Reduction to Form a Dianionic Species	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 640-644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takuya Kuwabara, Yutaka Aoki, Kousuke Sakajiri, Kazuki Deguchi, Shuhei Takamori, Ai Hamano, Keiko Takano, Hirohiko Houjou, Youichi Ishii	4. 巻 39
2. 論文標題 Ruthenium Vinylidene Complexes Generated by Selective 1,2-Migration of P- and S- Substituents: Synthesis, Structures, and Dichromism Arising from an Intermolecular CH...O Hydrogen Bond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 711-718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthesis of Heavy Analogs of Cycloheptatrienyl Anion
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of a Stannacycloheptatrienylidene
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthesis of Heavy Cycloheptatrienyl Dianions and Their Antiaromaticity
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthetic Research of Tin Containing Seven-membered Ring Antiaromatic Compound
3. 学会等名 The 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Kuwabara, Takahiro Kato, Yasunori Minami, Tamejiro Hiyama, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthesis, Structures and Fluorescence Properties of Phosphaphenalenium Salts
3. 学会等名 The 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Ito, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthesis of Tin-Containing Dianionic Antiaromatic Compounds
3. 学会等名 The 16th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohei Kitamura, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthetic Studies of a Tin Analog of Cyclopentadienyl Cation
3. 学会等名 The 16th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

The Ishii Research Group  
<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~orgmet/top.htm>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----