

平成23年度 トピックス

分子・物質合成領域における支援成果

典型元素と遷移元素を骨格に含む新しい芳香族性の構築とその性質の理論的解明

^a埼玉大学, ^b分子科学研究所

齋藤雅一^a, 桑原拓也^a, Jing Dong Guo^b, 永瀬茂^b

【研究目的】

既に報告者は第5周期のスズや最高周期の鉛を炭素π電子系に有しても芳香族性が発現することを見出ししている。一方、このようにして得られた新しい芳香族化合物を遷移元素の配位子として用いる研究も進めている。ごく最近、スズを骨格に含む芳香族化合物であるテトラエチルジリチオスタンノール**1**と[Cp*₂RuCl]₂の反応により、バタフライ型錯体**2**の合成に成功し、この化合物のルテニウム-ルテニウム結合(2.3428(6) Å)が極めて短いことを明らかにした(図1)。今回、この短い結合を理解するために理論計算を行った。

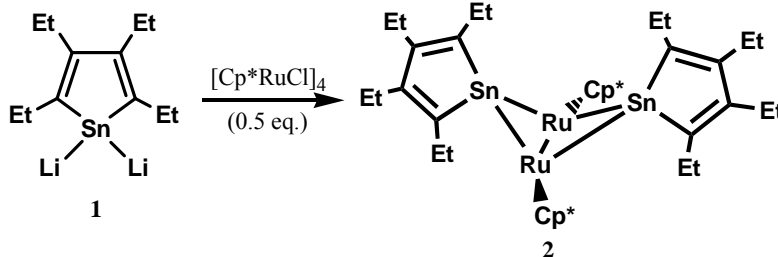


図1、バタフライ錯体**2**の合成

【成 果】

実在分子の理論計算を行ったところ、ルテニウム-ルテニウム結合に関する軌道として、そのd軌道によるσ結合だけでなく、バタフライの部分構造である二つの三員環に非局在化したσ型の軌道も存在することがわかった(図2)。そこで、この軌道がもたらす芳香族性に興味をもち、芳香族性の指標として広く用いられているNICS(1)を計算したところ、約-23 ppmという負に小さな値が算出された。従って、この化合物には2σ電子からなる芳香族性-σ芳香族性-が発現していると結論付けた。このような骨格を有する化合物はほかにも知られている。従って、同じように理論計算を行えば、ほかの化合物にもこのような新しい芳香族性が発現していることが明らかになるかもしれない。テトラエチルジリチオスタンノール**1**と[Cp*₂RuCl]₂の反応によるバタフライ型錯体**2**の生成機構を解明するため、[Cp*₂RuCl]₂の当量を0.2当量にさげて実験を行ったところ、ジリチウム錯体**3**の合成に成功した(図3)

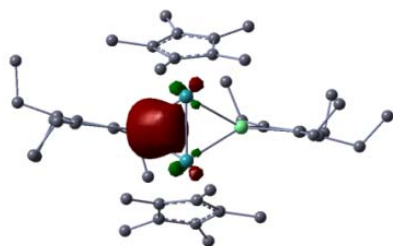


図2、ルテニウム-ルテニウム-スズの三員環内に非局在化するσ軌道

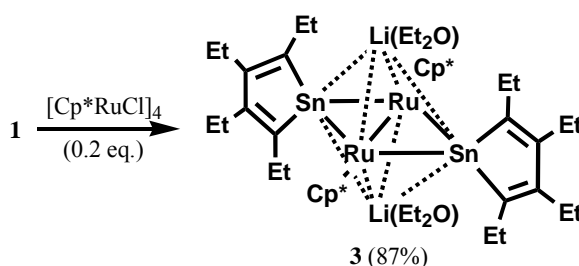


図3、ジリチウム錯体**3**の生成