

氏名	た じま とも ゆき 田 嶋 智 之
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2906 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Studies on the Synthesis and Properties of Metallacyclopropabenzenes using Dilithiometalloenes (ジリチオメタランを用いたメタラシクロプロパベンゼン類の合成と性質に 関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 時 任 宣 博      教授 丸 岡 啓 二      教授 大 須 賀 篤 弘

### 論 文 内 容 の 要 旨

ベンゼン環の 1, 2 位に三員環が縮環したシクロプロパベンゼンは芳香族化合物の縮環部分の  $sp^2$  炭素に高度な歪みを持つため、ベンゼン環構造への影響、即ち、Mills-Nixon 効果の有無に関心が寄せられ、特異な構造に起因する反応性や理論計算からの観点からも数多くの研究が行われてきた。一方、三員環の一部を炭素の同族元素であるケイ素、及びゲルマニウムで置き換えたメタラシクロプロパベンゼンについてはどのような性質を有するのか非常に興味を持たれるものの、中間体として提唱されている例があるのみで安定に合成・単離された例はなかった。近年、時任らは、優れた立体保護基である 2,4,6-トリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] フェニル (Tbt) 基と 2,3-ジイソプロピルフェニル基を有する初めてのジアリールジリチオシランおよびジアリールジリチオゲルマンと *o*-ジブromoベンゼンとの反応により、初めての安定なメタラシクロプロパベンゼンを合成・単離することに成功し、中心のベンゼン環には炭化水素化合物類縁体であるシクロプロパベンゼンにおいて見られる結合長の変化が見られないことを明らかにしている。そこで本申請者は、これらのメタラシクロプロパベンゼンの炭素類縁体とは大きく異なる構造に興味を持ち、シラ-および、ゲルマシクロプロパベンゼンの反応性について詳細な検討を加えるとともに、炭化水素の化学においても未だ合成・単離例の全くない高歪み三環性骨格を有するビス (メタラシクロプロパ) ベンゼンの合成に成功し、それらの特異な性質を明らかにした。また、さらに高周期の 14 族元素であるスズを含む系についても検討を行った。

ゲルマシクロプロパベンゼンと各種試剤との反応を行った結果、高歪みを有する三員環部位での反応が進行し様々な環拡大化合物を得た。特に、ゲルマシクロプロパベンゼンと 6 族金属ヘキサカルボニル錯体との熱反応では Ti や Zr のベンザイン錯体で報告されている様なヘキサカルボニル錯体の C=O 結合がゲルマシクロプロパベンゼンの C-Ge 結合に挿入した Fischer 型カルベン錯体が生成することを明らかとし、炭化水素化合物類縁体であるシクロプロパベンゼンとは異なる反応性を見出した。一方、シラシクロプロパベンゼンにおいては反応が全く進行せず、ゲルマシクロプロパベンゼンとそのケイ素類縁体間での反応性の違いを明らかにした。

Tbt 基を有するジリチオシランおよびジリチオゲルマンに、1,2,4,5-テトラブromoベンゼンを反応させることにより、ビス (シラシクロプロパ) ベンゼンおよびビス (ゲルマシクロプロパ) ベンゼンを、置換基の立体配置の異なる二種類の異性体 (*cis*-体、および *trans*-体) としてそれぞれ合成・単離することに成功し、X 線構造解析によりその特異な分子構造を解明した。その結果、*trans*-体の中心のベンゼン環は平面構造を有することを明らかとし、*cis*-体はペント構造を有していた。更に、実験的に得られた構造に関する情報を理論計算により求めた結果と比較検討したところ、これらの高歪み芳香族化合物の中心骨格部分のベンゼン環の炭素-炭素結合長は約 1.4 Å であり一般的なベンゼン環の範囲内の値となっていることを明らかとした。三員環が 2 つベンゼン環に縮環してもなお、結合長への影響がほとんど認められなかったことは非常に興味深い結果である。

更に高周期 14 族元素であるスズにおいては、ジアニオン種の確かな発生例はこれまでなかった。本申請者は、嵩高い置換

基を有するジプロモスタンナンに対し過剰量のリチウムナフタレニドを THF 中、 $-78^{\circ}\text{C}$  で作用させることにより、目的のジリチオスタンナンの発生に成功した。また  $^{119}\text{Sn}$  NMR の測定をしたところ、 $-362.2$  ppm にジリチオスタンナンに由来するブロードなシグナルを観測した。THF 中、ジリチオスタンナンは  $-25^{\circ}\text{C}$  まで安定に存在するものの、これまで発生に成功しているジリチオシランおよびジリチオゲルマンとは異なる安定性を持つことを見出した。またジリチオスタンナンと *o*-ジプロモベンゼンとの反応によりスタンナシクロプロパベンゼンの合成を検討した結果、スズ原子の特性を反映した分子内環化生成物であるスタンナシクロプロパベンゼンを得た。

以上、本申請者は、ケイ素からスズに至るまでの高周期14族ジリチオメタランの性質およびこれらジリチオメタランを用いたメタラシクロプロパベンゼン類の合成と性質を系統的に比較検討するとともに、三員環の一部を炭素の同族元素であるケイ素及びゲルマニウムで置き換えた初めての安定なビス（メタラシクロプロパ）ベンゼンの合成に成功した。

### 論文審査の結果の要旨

シクロプロパベンゼンは芳香族化合物の縮環部分に高度の環歪みを持つため、ベンゼン環構造への影響に関心が寄せられ、また反応性や理論計算の観点からも古くから研究されている化合物である。一方、三員環の一部を炭素の同族元素であるケイ素、及びゲルマニウムで置き換えたメタラシクロプロパベンゼンについてはどのような性質を有するのか非常に興味を持たれるものの、中間体として提唱されている例があるのみで安定に合成・単離された例はなかった。近年、時任らは、優れた立体保護基である2,4,6-トリス〔ビス（トリメチルシリル）メチル〕フェニル（Tbt）基と2,3-ジイソプロピルフェニル基を有する初めてのジリチオシランおよびジリチオゲルマンと *o*-ジプロモベンゼンとの反応により、初めての安定なメタラシクロプロパベンゼンを合成・単離することに成功し、これらメタラシクロプロパベンゼン類が同族の炭素類縁体であるシクロプロパベンゼンとは異なる構造を有することを報告している。そこで、本申請者は、ケイ素からスズまでの高周期14族元素のジアニオン種について系統的な比較検討を行うとともに、メタラシクロプロパベンゼンの反応性や、炭化水素の化学においても未だ合成・単離例の全くない高歪み三環性骨格を有するビス（メタラシクロプロパ）ベンゼンの合成と性質について検討を行った

ゲルマシクロプロパベンゼンと各種試剤との反応を行ったところ、高歪みを有する三員環部位での反応が進行し様々な環拡大化合物を得た。特にゲルマシクロプロパベンゼンと6族金属ヘキサカルボニル錯体との熱反応ではヘキサカルボニル錯体のC=O結合がゲルマシクロプロパベンゼンのC-Ge結合に挿入したFischer型カルベン錯体が生成することを明らかとした。一方、シラシクロプロパベンゼンにおいては反応が全く進行せず、ゲルマシクロプロパベンゼンとそのケイ素類縁体間での大きな反応性の違いを明らかにした。

Tbt基を有するジリチオシランおよびジリチオゲルマンに、1,2,4,5-テトラプロモベンゼンを反応させることにより、ビス（シラシクロプロパ）ベンゼンおよびビス（ゲルマシクロプロパ）ベンゼンを、置換基の立体配置の異なる二種類の異性体（*cis*体、および *trans*体）としてそれぞれ合成・単離することに成功し、X線構造解析によりその特異な分子構造を解明した。その結果、*trans*体の中心のベンゼン環は平面構造を、*cis*体はベント構造を有することを明らかとした。更に、実験的に得られた構造に関する情報を理論計算により求めた結果と比較検討したところ、三員環が2つベンゼン環に縮環しているにもかかわらず、中心骨格部分のベンゼン環の炭素-炭素結合長に顕著な結合交替は認められないという非常に興味深い結果を得た。

更に高周期14族元素であるスズにおいてはジアニオン種の確かな発生例はこれまでなかったものの、本申請者は、ジプロモスタンナンに対し過剰量のリチウムナフタレニドを THF 中、 $-78^{\circ}\text{C}$  で作用させることにより、ジリチオスタンナンの発生に成功し、 $^{119}\text{Sn}$  NMR による直接観測にも成功した。THF 中、ジリチオスタンナンは  $-25^{\circ}\text{C}$  まで安定に存在し、ジリチオシラン、およびジリチオゲルマンとは異なる安定性も明らかとした。またジリチオスタンナンと *o*-ジプロモベンゼンとの反応によりスタンナシクロプロパベンゼンの合成を検討したところ、スズ原子の特性を反映した分子内環化生成物であるスタンナシクロプロパベンゼンを得た。

以上、申請者の研究は、高周期14族ジリチオメタランの性質および、ジリチオメタランを用いたメタラシクロプロパベンゼン類の反応性と性質を、ケイ素からスズに至るまでの元素にわたり統一的に比較検討し、これまでに安定に合成・単離例の

なかった高歪み環構造を有するビス（メタラシクロプロパ）ベンゼン類の合成と性質を系統的に実験面および理論計算と比較検討し、高周期14族元素のジアニオン種が高歪み小員環化合物の合成に有用であることを実験的に明らかにしたという点で、有機金属化学、構造有機化学、およびヘテロ原子化学などの幅広い有機化学の研究に重要な貢献をしたものと見なすことができ、博士（理学）の学位論文として十分な内容を含むものと考えられる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。