

氏名	みず はた よし ゆき 水 畑 吉 行
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第3032号
学位授与の日付	平成18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	Syntheses and Properties of Kinetically Stabilized Tin-carbon Double-bond Compounds (速度論的に安定化されたスズ-炭素二重結合化合物の合成とその性質)
論文調査委員	(主査) 教授 時 任 宣 博 教授 大 須 賀 篤 弘 教授 林 民 生

### 論 文 内 容 の 要 旨

第三周期以降の14族元素間の二重結合は中性2価化学種間の供与結合として理解され、第二周期元素間の二重結合とは異なる結合様式を有するとされている。このことを踏まえると、炭素と高周期14族元素という結合様式の異なる元素間での二重結合性に関して非常に興味を持たれる。しかし、過去に報告されている数例のスズ-炭素二重結合化合物は、ヘテロ原子置換基の電子的摂動により安定化されており、本来の二重結合とはいえないものであった。そこで申請者は、2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基による速度論的安定化の手法を用いて、電子的影響がより小さいと考えられる炭素置換基のみを有するスズ-炭素二重結合化合物(スタンネン)1の合成を行った。さらにその構造および性質から、1が十分なスズ-炭素二重結合性を有していることを明らかにした。また、芳香族化合物における共鳴安定化の概念は有機化学において重要であり、スズ-炭素二重結合が $[4n+2]\pi$ 電子系に組み込まれた際の結合状態に関しても興味を持たれる。しかし、含スズ芳香族化合物に関する研究例はほとんどない。一方すでに申請者の所属研究室では、速度論的安定化の手法を活用し、種々の安定な含ケイ素および含ゲルマニウム芳香族化合物を合成・単離するとともに、その芳香族性について研究を行っているが、より高周期元素であるスズを含む芳香族化合物の性質を解明することで、系統的な理解が深まると考えられる。本研究ではTbt基を用いた9-スタンナフェナントレン2および2-スタンナナフタレン3の合成を行い、その芳香族性について検討した。

#### 炭素置換基のみを有するスタンネン1の合成

スズ上にTbt基とMes基を有するフルオレニルフルオロスタンナンに*t*-BuLiを作用させることにより、対応するスタンネン1を安定な紫色結晶として合成することに成功した。1は、 $C_6D_6$ 中80°Cの加熱においても変化は見られず、高い熱的安定性を有していた。X線結晶構造解析の結果から、1のSn=C二重結合長 $[2.016(5) \text{ \AA}]$ はこれまでに報告されているスズ-炭素結合長の中で最短であり、一般的なSn-C単結合長(2.14 Å)に比べ6%程小さいことが判り、その二重結合性が示唆された。また、NMR、UV/vis、Ramanスペクトルの測定および反応性の検討の結果から、固体状態および溶液中のいずれにおいても1が二重結合性を保持していることが判った。以上の結果から、今まで合成困難と考えられてきたスタンネン類も適切な立体保護を施すことで合成・単離することが可能であり、結合様式の異なる14族元素間においても $\pi$ 結合を形成しうることを明らかとした。

#### 9-スタンナフェナントレン2の発生

Tbt基で置換されたスズ原子をフェナントレン骨格に組み込んだクロロスタンナンに対し、LiTMPを作用させたところ、溶液は濃赤色を呈した。この反応生成物に対する-78°Cでの各種捕捉実験では9-スタンナフェナントレン2の発生を強く示唆する結果が得られたが、2は室温で容易に二量化しhead-to-tail型の二量体を立体選択的に与えた。この結果は、Tbt基を有する9-シラ-および9-ゲルマフェナントレンが高い熱的安定性を有する化合物として合成・単離されている事実とは対照的な結果である。

## 2-スタンナナフタレン 3 の合成・単離

Tbt 基をスズ上に、そして *t*-Bu 基を隣接炭素上に有する環状プロモスタンナンに対し LDA を作用させ、2-スタンナナフタレン 3 を安定な黄色結晶として合成・単離することに成功した。3 は、2 とは対照的に C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中 80 °C の加熱においても変化は見られず、高い熱的安定性を有していた。X 線結晶構造解析の結果から、2-スタンナナフタレン環はほぼ完全に平面であり、母体のナフタレン骨格と同様に特徴的な結合交替を示していることが判った。また、各種スペクトルの測定および理論計算の結果から 3 が十分な芳香族性を有することが判った。さらに、3 と [Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] との配位子交換反応を行い、スズを含む六員環が η<sup>6</sup> 型で配位した新規なアレーン型錯体を合成・単離することにも成功した。

以上、本研究において申請者は、スズ-炭素二重結合についての系統的理解を深めるために、初めての安定な炭素置換スタンネンおよび安定な含スズ芳香族化合物の合成研究を行い、その興味深い性質を明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

第三周期以降の14族元素間の二重結合は中性2価化学種間の供与結合として理解され、第二周期元素間の二重結合とは異なる結合様式を有する。この事を踏まえると、炭素と高周期14族元素という結合様式の異なる元素間での二重結合性を議論することは、高周期元素を含む多重結合の化学の本質の理解につながる研究であり意義が大きい。しかし、既知のスズ-炭素二重結合化合物は、ヘテロ置換基による電子的摂動を与え安定化を図っているものに限られ、その結合の本質を明らかにするためには適さないものであった。そこで申請者は、2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル (Tbt) 基による速度論的安定化の手法を用いて、電子的影響がより小さいと考えられる炭素置換基のみを有するスズ-炭素二重結合化合物 (スタンネン) 1 の合成を行い、その構造および性質の検討から 1 のスズ-炭素二重結合性について議論した。また、芳香族化合物の共鳴安定化の観点から、[4n+2]π 電子系に組み込まれたスズ-炭素二重結合の結合状態を調べる目的で、Tbt 基を用いた 9-スタンナフェナントレンおよび 2-スタンナナフタレンの合成を行い、その芳香族性について検討した。

### 炭素置換基のみを有するスタンネンの合成

スズ上に Tbt 基と Mes 基を有するフルオレニルフルオロスタンナンに *t*-BuLi を作用させ、対応するスタンネン 1 を安定な紫色の固体として合成・単離した。1 は Ar 雰囲気下では安定であり、高い熱的安定性を有していた。X 線結晶構造解析の結果、1 がこれまで報告された中で最短の Sn=C 二重結合長 [2.016(5) Å] を有すること、またスズ-炭素二重結合性を反映して一般的な Sn-C 単結合長 (2.14 Å) に比べ 6% 程度の結合縮小率を示すことを見出した。また、NMR, UV/vis, Raman スペクトルの測定および反応性の検討の結果から、固体状態だけでなく溶液中においても 1 が二重結合性を保持していることを明らかにした。つまり、適切な立体保護を施すことで今まで合成困難と考えられてきたスタンネン類も合成・単離することが可能であること、およびスズと炭素という結合様式の異なる14族元素間においても π 結合を形成しうることを明らかにした。

### 9-スタンナフェナントレンの発生

Tbt 基で置換されたスズ原子をフェナントレン骨格に組み込んだクロロスタンナンに対し、THF 中 -78 °C にて LiTMP を作用させ、9-Tbt-9-スタンナフェナントレン 2 の合成を検討した。2 は、-78 °C での各種捕捉実験によりその発生を確認できるものの、室温では head-to-tail 型の二量体を立体選択的に与えることを見出した。この結果は、9-Tbt-9-シラ-および 9-Tbt-9-ゲルマフェナントレンが非常に高い熱的安定性を有する化合物として合成・単離されている事実とは対照的な結果である。

### 安定な 2-スタンナナフタレン 3 の合成・単離

スズ上の Tbt 基に加え *t*-Bu 基をスズの隣接位の環構成炭素上に導入したかさ高い環状プロモスタンナンに LDA を作用させ、安定な 2-スタンナナフタレン 3 を合成した。これは中性の含スズ芳香族化合物の初めての単離例として重要である。3 が 2 とは対照的に高い熱的安定性を有すること、および X 線結晶構造解析の結果から、3 の 2-スタンナナフタレン環はほぼ完全に平面であり、母体のナフタレン骨格と同様に特徴的な結合交替を示すことを見出した。また、各種スペクトルの測定および理論計算の結果から 3 が十分な芳香族性を有していると結論した。さらに、3 と [Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] との配位子交換反応を行い、スズを含む六員環が η<sup>6</sup> 型で配位した新規なアレーン型錯体の合成・単離にも成功した。

本研究において申請者は、スズ-炭素二重結合についての系統的理解を深めるために、安定な炭素置換スタンネンおよび含スズ芳香族化合物の合成研究を行い、その興味深い性質を明らかにした。これらの結果は、有機典型元素化学に大きな貢献をするものとして高く評価できる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。