

# スタンノールアニオン類の合成と構造及び 高分子合成への応用

Syntheses and Structures of Stannolyl Anions and Their Application  
to the Synthesis of Polymer

研究代表者 埼玉大学理学部基礎化学科 助教授 斎藤 雅一  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University  
Associate Professor, Masaichi SAITO

新規に合成したビ(1,1-スタンノール)のリチウムによる還元反応によってスタンノールアニオンの合成に初めて成功した。リチウムとの反応において、反応系中でスタンノールアニオンはさらに還元され、初めてのスタンノールジアニオンが生成した。容易に合成できるヘキサフェニルスタンノールのリチウムによる還元反応でもスタンノールアニオン及びジアニオンが合成できることがわかった。スタンノールジアニオンのアルキル化により、新規なスタンノールアニオンの合成にも成功した。

## Abstract

The first synthesis of monoanion of stannole was accomplished by reduction of the novel bi(1,1-stannole) by lithium. The stannole monoanion was reduced by lithium to give the first stannole dianion. Reduction of 1,1,2,3,4,5-hexaphenylstannole also gave the stannole mono- and dianions. Alkylation of the stannole dianion afforded a novel stannole anion.

## 1. 研究目的

ベンゼンやシクロペンタジエニルアニオンに代表される芳香族化合物の化学は古くから研究されており、今日の有機化学における大きな根幹の一つとなっていることは言うまでもないが、これまで研究対象になっていたほとんど全ての芳香族化合物の骨格は炭素で創られていた。一方、対応する高周期 14 族元素を骨格に含む芳香族化合物に関してはほとんど研究例がなく、ごく最近になってシクロペンタジエニルアニオンの重元素類縁体である初めてのシロールアニオン及びジアニオン<sup>(1)</sup>、ゲルモールジア

ニオンが<sup>(2)</sup>、中性分子としては初めての安定な含ケイ素芳香族化合物である 2-シラナフタレン、シラベンゼンが合成され<sup>(3)</sup>、高周期元素を含みながらもある程度の芳香族性を示すなどの興味ある物性が明らかにされた。しかしながら、周期表において更に一層炭素から遠ざかったスズを骨格に含む芳香族化合物に関しては全く報告例がなく、スズを骨格に組み込んだ場合にどの程度の芳香族性が維持されるのか、実験的には全く未知である。

そこで本研究では、まずシクロペンタジエニルアニオンのスズ類縁体であるスタン

ノールアニオン及びジアニオンを合成し、スズを骨格に含む芳香族化合物の系の構築を目的とした。まずこれらの物理的性質や反応性を調べることによって、その芳香族性の度合いを明らかにすることを目指した。さらにスタンノールを構成単位とする高分子へ導き、エネルギー準位の高いスズ-スズ結合に因る特異な物性を探索することを目的とした。

## 2. 研究経過

### 2-1. ビ(1,1-スタンノール) 1 の還元<sup>(4)</sup>

既に我々が合成に成功している新規なビ(1,1-スタンノール) 1 のスズ-スズ結合を還元的に切断することによりスタンノールアニオン 2 へ導けると考えられる。

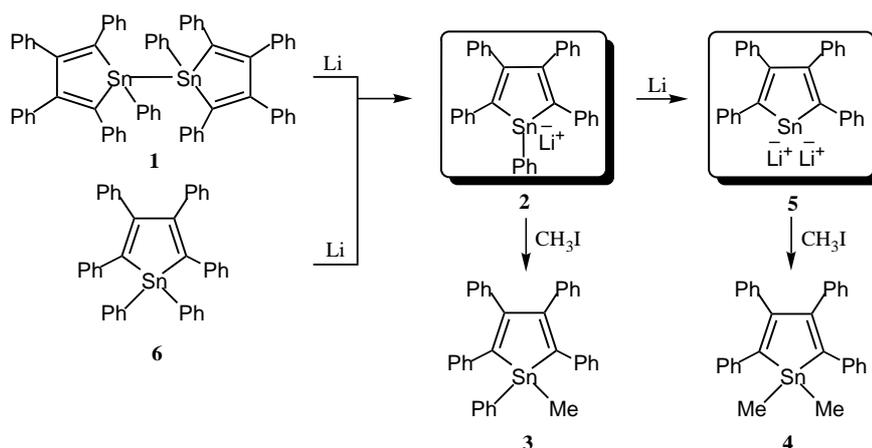
そこで、1 のリチウムによる還元反応を検討したところ、反応溶液はアニオン種の生成を示唆する赤色を呈した。この反応溶液にヨウ化メチルを作用させると、1-メチルスタンノール 3 が得られたことから、反応系中に初めてのスタンノールアニオン 2 が生成していることが明らかになった。しかし 3 と共に 1,1-ジメチルスタンノール 4 も少量ながら得られた。4 の生成は、2 の還元反応がさらに進行し、スタンノールジアニオン 5 が生成していることを示唆している。

そこで、1 をリチウム共存下 THF 中で加熱還流させた後、ヨウ化メチルで処理したところ、4 のみが得られた。スタンノールアニオン 2 のさらなる還元反応によって初めてのスタンノールジアニオン 5 が合成できることがわかった。

### 2-2. ヘキサフェニルスタンノール 6 の還元

スタンノールアニオン 2 のさらなる還元反応でスタンノールジアニオン 5 が生成するということは、スズ上のフェニル基が還元的に脱離しやすいことを意味している。一方、出発原料となるビ(1,1-スタンノール) 1 の合成には多段階を必要とするため、アニオンやジアニオンの研究を進めていくにあたり障害となっていた。そこで次に、文献既知で合成の容易なヘキサフェニルスタンノール 6 の還元反応を検討した。

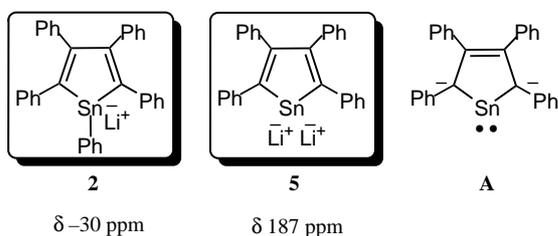
6 に 2 当量のリチウムを作用させたところ、溶液の色は 2 の生成を示唆する赤色を呈した。この反応混合物をヨウ化メチルで処理したところ、3 が収率よく得られた。6 の還元反応によっても 2 が合成できることがわかった。6 に過剰量のリチウムを作用させ同様な処理を行ったところ 4 が収率よく得られたことから、6 の還元反応によってやはり 5 も合成できることが明らかとなった。



## 2 - 3 . スタンノールアニオン 2、ジアニオン 5 の NMR による直接観測と芳香族性の吟味

### ( 1 ) $^{119}\text{Sn}$ NMR について

1 のリチウムによる還元反応を  $^{119}\text{Sn}$  NMR で追跡したところ、アニオン 2 に帰属されるシグナルを -30ppm に観測した。そのシグナルはやがて完全に消失し、ジアニオン 5 に対応するシグナルを 187ppm という低磁場に観測した。この低磁場シフトはケイ素の系でも見られており、スズの系でも二価化学種スタンニレンの性質を持つ共鳴限界式 A の寄与が現れたものと考えられる。



### ( 2 ) $^{13}\text{C}$ NMR について

5 に共鳴限界式 A の寄与があるとすると、 $^{13}\text{C}$  NMR においてスズの位の炭素は高磁場シフトすると考えられる。ケイ素の系では、高磁場シフトを理由に炭素の帰属を行っている。しかし、5 の  $^{13}\text{C}$  NMR の帰属を詳細に検討したところ、炭素に帰属されるシグナルは約 180ppm という極めて低磁場に現れていることがわかった。この一見矛盾するような結果を解釈するために理論計算による検討を行ったところ、炭素上の電子密度は大きいにもかかわらず、その  $^{13}\text{C}$  NMR は低磁場に現れることがわかった。従って、

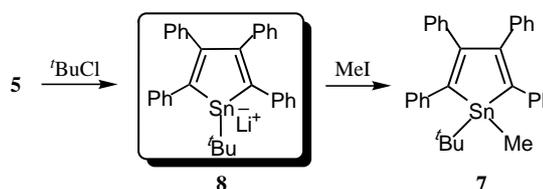
炭素の低磁場シフトには常磁性項の寄与が大きいものと考えられる。この結果は、確かにメタロールジアニオンにおいては共鳴限界式 A の寄与が大きく、しかしケイ素、ゲルマニウムの系における  $^{13}\text{C}$  NMR の解釈が誤っていることを示しており、メタロールジアニオンの電子状態を解釈する上で大変重要な結果である。

### ( 3 ) $^7\text{Li}$ NMR について

このようなアニオン種の芳香族性を議論するためには  $^7\text{Li}$  NMR の化学シフト値が有用である。ジアニオン 5 の  $^7\text{Li}$  NMR では重ベンゼン中で -3.2ppm という高磁場にシグナルを観測した。これは、ジアニオン 5 の五員環上にリチウムが位置し、5 の芳香族性に由来する環電流を受けて高磁場シフトしていると解釈できる。即ち、5 はスズを骨格に含む初めての芳香族化合物である可能性が大きく、炭素で体系づけられてきた芳香族の概念が第 5 周期のスズの系まで拡張されたことを意味する基礎化学的に非常に重要な結果である。

## 2 - 4 . 5 のアルキル化によるスタンノールアニオンの合成

5 に種々のハロゲン試薬を作用させると、様々な置換基を有するスタンノールアニオンを合成することができる。しかし、ヨウ化メチルを作用させるとスズ上に 2 つのメチル基が導入され、4 が生成した。そこで、さらにかさ高い *t*-ブチル基の導入を検討した。5 に塩化 *t*-ブチルを作用させ、続いてヨウ化メチルを作用させるとスタンノール 7 が生成した。7 の生成は、反応の中間に新規なスタンノールアニオン 8 が生成していることを示唆している。そこで、この反応を NMR により追跡したところ、スタンノールアニオン 8 の直接観測に初めて成功した。



## 3 . 研究成果

芳香族性を有するシクロペンタジエニルアニオンのスズ類縁体であるスタンノールアニオン及びジアニオンの合成に初めて成

功し、NMR による直接観測にも成功した。スタンノールジアニオンはスズを骨格に含み芳香族性を有する初めての化合物である可能性が示唆された。本研究は、スタンノール骨格を構成単位とした高分子合成までは至らなかったものの、炭素の系で体系づけられた芳香族化合物の世界が第5周期のスズの系まで拡張されることを示した基礎化学的に非常に意義深い研究である。

#### 4 . 今後の課題と発展

各種 NMR 測定の結果、スタンノールジアニオンはかなりの芳香族性を有していることが示唆されたが、さらに直接的な観測としてX線構造解析を行いたい。また、スタンノールアニオンの芳香族性に関してはまだ不明な点が多いので、やはりX線構造解析を行い、芳香族性の吟味をしたい。さらには理論計算のみならず、酸化還元電位の測定などにより電子状態に関する実験データを集め、芳香族性を含めた電子状態の総合的な理解を目指したい。炭素と高周期元素の系を総合的に理解する新しいモデルを作り出すことが可能になると考えている。

本研究ではスタンノールを構成単位とした高分子の合成には至らなかったが、本研究でスタンノールアニオン及びジアニオンの合成手法が確立したので、これを用いたポリ(1,1-スタンノール)やフェロセン型に五員環が積層した高分子の合成が可能になると思われる。今後はスズを含む結合と電子系が高度に共役した高分子を合成し、スズに由来する新規物性の探索を行うつもりである。

#### 5 . 発表論文リスト

"Synthesis of Stannole Anion by Alkylation of Stannole Dianion", Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. (投稿準備中)

謝辞 本研究に関する理論計算を行って下

さいました分子科学研究所の永瀬茂教授、石村和也技官に感謝します。

#### 参考文献

- (1) (a) Hong, H-H.; Boudjouk, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883. (b) Hong, H-H.; Boudjouk, P.; Castellino, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 3387. (c) West, R.; Sohn, H.; Bankwitz, U.; Calabrese, J.; Apeloig, Y.; Mueller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608. (d) Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 882.
- (2) (a) West, R.; Sohn, H.; Powell, D. R.; Mueller, T.; Apeloig, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1002. (b) Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457.
- (3) (a) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S.; Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11336. (b) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 634. (c) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5648.
- (4) (a) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 81. (b) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Chem. Commun.* **2002**, 1002.