

論文の要約

報告番号	甲 第 937 号	氏名	桑原 拓也
学位論文題目	Synthesis, Structures and Reactions of Transition-metal Complexes Derived from Dilithiostannoles (ジリチオスタンノールを用いた遷移金属錯体の合成、構造及び反応)		
<p>シクロペンタジエニルアニオン (以下Cpと略す) は、錯体化学及び有機金属化学において、最も重要な配位子の一つとして広く利用されている。Cpの骨格炭素を高周期14族元素に置換したメタロールアニオン類は、全く新しいタイプの強力な電子供与性η^5型配位子として機能すると予想される。さらに、高周期14族元素メタロールの化学では、炭素の系では未だ知られていない、シクロペンタジエニルジアニオン (Cp^{2-}) に相当する化学種、メタロールジアニオンも単離されている。既に、重いシクロペンタジエニルアニオンと金属試薬の反応により、これらが金属へη^5で配位した重いサンドイッチ化合物の合成が達成されている。しかし、これまでの研究は、ケイ素、ゲルマニウムの系までに限られている。さらに、メタロールジアニオン (Cp^{2-}) と遷移金属試薬の反応はこれまで一切報告されていない。そこで、申請者は、当研究室で合成したCp^{2-}等価体であるジリチオスタンノールと遷移金属試薬の反応を検討し、初めてのη^5-スタンノール錯体の合成を目指した。また、ジリチオスタンノールはスズジアニオン種とみなせるので、作用させる金属を工夫し、スズ-金属間に二重結合性を有するスタンニレン錯体の合成についても検討した。</p> <p>まず、五員環炭素上にエチル基を持つ系で研究を展開した。ここでは、目的のサンドイッチ型錯体を得るには至らなかったが、予想外のRu_2Sn_2ピシクロ四員環錯体や、$TiSn_2$三員環錯体を単離した。ルテニウムの系では、ピシクロ四員環錯体の生成機構を明らかにするとともに、中間に生成するジリチウム錯体も単離した。さらに、これら二つの錯体は、互いに酸化体、還元体の関係にあることを見いだした。三員環錯体は、オレフィン錯体の高周期類縁体における新たな電子状態を有することがわかった。また、チタン試薬の当量を少なくした実験では、強直なりトセン骨格と三価のチタノセンから構成された六員環錯体を得た。この反応では、まずジリチオスタンノールとチタン試薬の反応で三員環錯体が生成するが、これが未反応のジリチオスタンノールにより還元されることで、六員環錯体が形成されたものと考えられる。</p> <p>次に、ジリチオスタンノールの五員環炭素上にケイ素置換基を導入し、その影響を考察した。ケイ素置換基のアルファ効果により、ジリチオスタンノールはより強いスタンニレン性をもつことが明らかになった。続いて、ケイ素置換ジリチオスタンノールとルテニウム試薬の反応により、目的のη^5-スタンノールジアニオン錯体の合成に成功した。これらはCp^{2-}類縁体が二つの遷移金属にη^5;η^5で配位した初めての例であり、学術的に意義深い化学種である。さらに、合成したアニオン性錯体に様々なハロゲン化物を作用させ、スズ上に置換基を導入することにも成功した。このとき、スタンノール環の配位様式は、スズ上の置換基に大きく左右され、電気陽性な置換基ではη^5配位子として、一方、電気陰性な置換基ではスタンノールは折れ曲がり、η^4配位子として機能することが明らかになった。この結果は、重いCp^-は遷移金属にη^5配位する、というこれまでの常識を覆す研究結果である。</p> <p>最後に、ケイ素置換ジリチオスタンノールとハフニウム試薬の反応を検討した。トルエン中で反応を行うと、スズ上に二つのハフニウムが導入された化合物を得た。一方、同様の反応をTHF中で行うと、特異な構造を有するスタンニレンが単離された。これは、中間に形成されると期待される、スタンニレン-ハフニウム錯体が不安定であるため、異性化したものと思われる。この錯体の^{119}Sn NMRシグナルは-1000 ppm付近に観測された。このシフト値は、この錯体が通常のスズニレンとは異なる電子状態を有することを示唆している。理論計算及び、X線結晶構造解析の結果を総合的に判断すると、この化合物は、ハフナサイクルジアニオンによって安定化されたスズジカチオン種とみなせる。</p> <p>以上、本研究では、ジリチオスタンノールと遷移金属試薬の反応を中心にを行い、目的の重いメタロセン、予想外の生成物だが特異な電子状態をもつ錯体の合成、単離に成功した。</p>			