

含スズ芳香族系化合物の合成とその機能化

Synthesis of Tin-containing Aromatic Compounds and Their Functionalization

プロジェクト代表者：斎藤 雅一（理学部・助教授）

Masaichi Saito, Associate Professor, Faculty of Science

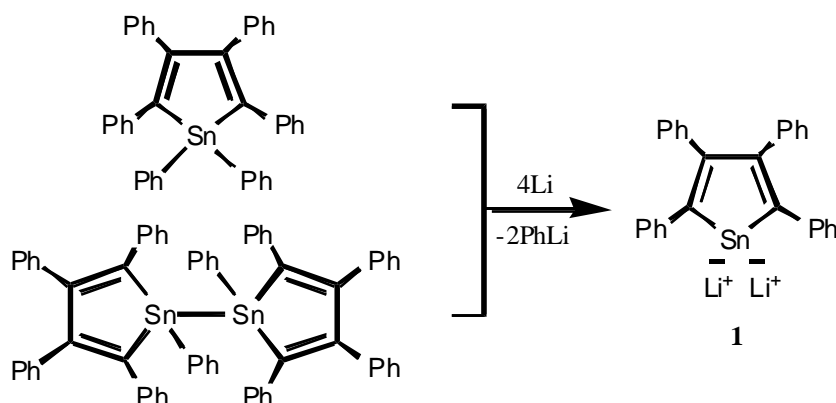
< 序 >

ベンゼンに代表される芳香族化合物はこれまでの有機化学において重要な位置を占めており、構造化学や反応化学を始め、いろいろな観点から長年に渡り研究されている。一方、骨格を構成する元素を炭素から同族で高周期の元素に置き換えると、炭素の系には見られなかったような興味ある性質を示すことが明らかになりつつある。ごく最近になって、炭素と同族で高周期のケイ素及びゲルマニウムを炭素 電子系に組み込んだ芳香族化合物が合成され、炭素の系では見られない興味ある物性が明らかにされた⁽¹⁾。しかし、周期表においてゲルマニウムより更に一層炭素から遠ざかった第 5 周期のスズをこのような 電子系の骨格に組み込んだ研究に関しては全く報告がない。そこで本研究では、スズを炭素 電子系骨格に含む芳香族化合物の系の構築を目的とした。

< 結果と考察 >

1. スタンノールジアニオンの芳香族性の解明

既に代表者は芳香族化合物の代表格であるシクロペンタジエニルアニオンのスズ類縁体スタンノールジアニオン **1** の合成に初めて成功した (Scheme 1)⁽²⁾。しかし、その同定は各種 NMR 測定及び捕捉実験によるもので、五員環内の構造の詳細については不明のままだった。そこで、本研究で新たに **1** の X 線構造解析を検討したところ、2 つのリチウムカチオンは五員環の上下に位置し、五員環は平面で炭素 - 炭素結合交替がないことがわかり、**1** は炭素電子系骨格にスズを含む初めての芳香族化合物であることが明らかになった (Figure 1)⁽³⁾。さらに、理論計算により、その芳香族性の起源は、**1** の HOMO にあたるスズアニオン部位とブタジエン部位の LUMO との相互作用によるものであることが明らかになった (Figure 2)⁽³⁾。



Scheme 1

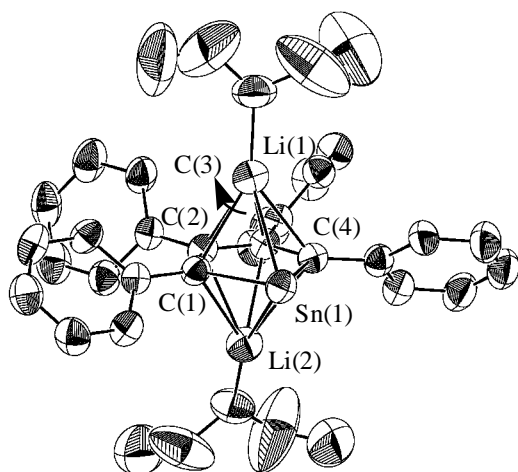


Figure 1 ORTEP drawings of **1** with thermal ellipsoids plots (40% probability for non-hydrogen atoms).

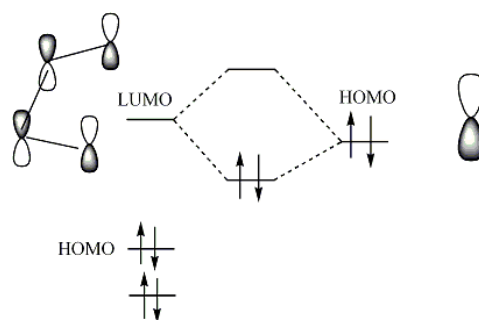
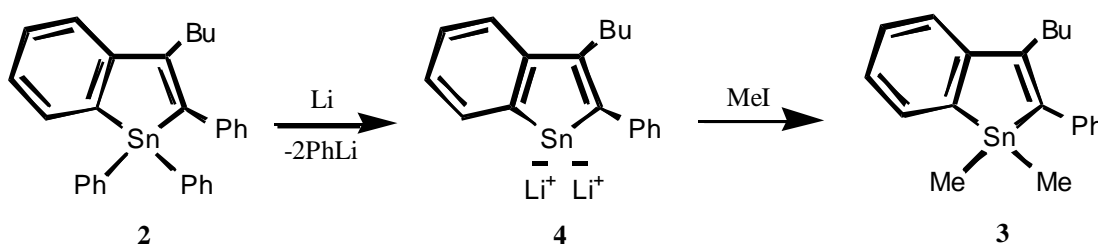


Figure 2 Orbital correlation between butadiene and tin anion moieties.

2. ベンゾスタンノールジアニオンの合成

ベンゾ縮環が芳香族性に与える影響を調べる目的で、ベンゾスタンノールジアニオンの合成を検討した。ジフェニルベンゾスタンノール **2** にリチウムを作用させたところ、溶液の色はアニオン種の生成を示唆する濃赤色を呈した。その反応溶液を加熱して副成するフェニルリチウムを分解させ、ヨウ化メチルで処理したところ、ジメチル体 **3** のみが高収率で得られた(Scheme 2)。**3** の生成は初めてのベンゾスタンノールジアニオン **4** の生成を示唆する。**2** からベンゾスタンノールジアニオン **4** の発生効率はたいへん高かったので、反応溶液の NMR を測定することで **4** に由来する NMR シグナルを完全に帰属することができた。⁷Li NMR では -5.8ppm という高磁場にシグナルを観測した。これはリチウムカチオンが五員環の上下に位置し、芳香族環電流による遮蔽を受けた結果と解釈でき、ベンゾスタンノールジアニオン **4** も芳香族性を有していることがわかった。

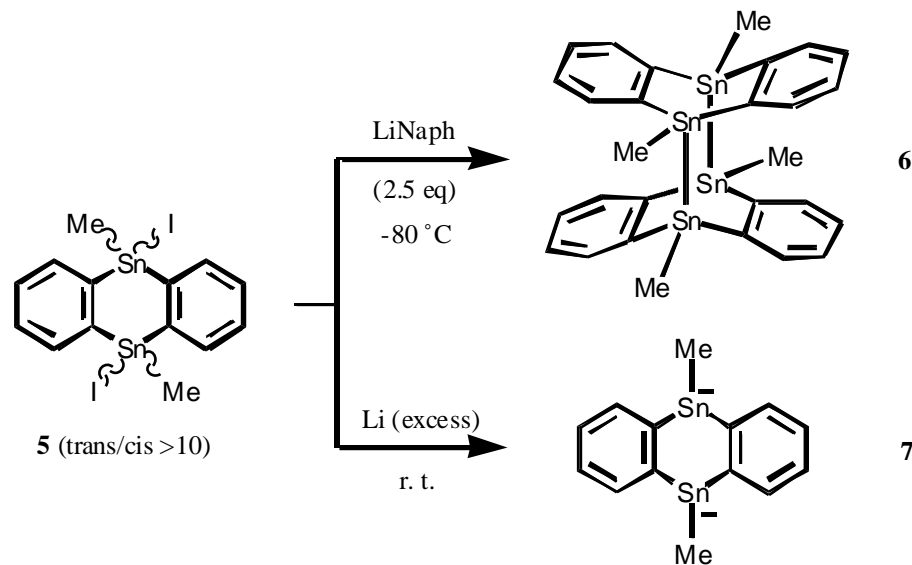


Scheme 2

3. 9,10-ジスタナアントラセンダイマー及びジアニオンの合成

代表者はスズを含む芳香族化合物として、9,10-ジスタナアントラセンを標的化合物に設定し、既にその前駆体である 9,10-ジヨード-9,10-ジヒドロ-9,10-ジスタナアントラセン **5** の合成に成功している。本研究で **5** の還元反応を検討したところ、9,10-ジヒドロ-9,10-ジスタナアントラセンダイマー **6** の合成に初めて成功した(Scheme 3)⁽⁴⁾。還元剤の当量をコントロールすることにより、**5** から 9,10-ジヒドロ-9,10-ジスタナアントラセンジアニオン **7**

の合成にも初めて成功した(Scheme 3)⁽⁴⁾。6の合成は、スズを含む初めての中性芳香族化合物であることが期待される9,10-ジスタナアントラセンの合成に向け大変意義深い。



Scheme 3

<まとめと展望>

スタノールジアニオン 1 の X 線構造解析及び理論計算により、1 はスズを骨格に含む初めての芳香族化合物であることを明らかにした。さらに、ベンゾスタノールジアニオン 4 も芳香族性を有していることを明らかにした。これは炭素電子系で概念づけられていた芳香族性の概念が第 5 周期のスズの系にまでも拡張されたことを示しており、芳香族性をキーワードに周期表を統一的に理解する上で大変意義深い結果である。今後、この新しい芳香族系を用いて、炭素芳香族系にはない物性や反応性を持つ物質系への変換が期待される。

<謝辞>

本研究における理論計算は分子科学研究所の永瀬教授、石村技官によるもので、この場を借りて感謝する。

<参考文献>

- (1) For examples of reviews, see: (a) Tokitoh, N. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 86. (b) Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 129. (c) Saito, M.; Yoshioka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 765.
- (2) (a) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Chem. Commun.* **2002**, 1002. (b) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Chem. Lett.* **2003**, 912.
- (3) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* in press.
- (4) Saito, M.; Henzan, N.; Yoshioka, M. *Chem. Lett.* **2005**, 1018.

<本研究に関連する研究業績>

1. "Synthesis, Structures and Reactions of Novel 9,10-Dihydro-9,10-distannaanthracenes", Saito, M.; Henzan, N.; Nitta, M.; Yoshioka, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 743.
2. "Simple Method for the Synthesis of Stannole Dianion", Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 703.

3. "Synthesis and Reactions of the First 9,9,10,10-Tetrahalo-9,10-dihydro-9,10-distannaanthracenes", Saito, M.; Henzan, N.; Yoshioka, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 957.
4. "Tin-Chalcogen Double-Bond Compounds, Stannanethione and Stannaneselone: Synthesis, Structure, and Reactivities", Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15572.
5. "Synthesis, Structures, and Reactions of Anions and Dianions of Group 14 Metalloles", Saito, M.; Yoshioka, M. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2004**, *62*, 790.
6. "Synthesis and Photochemical Reactions of 1,2,7-Chalcogenadistanna-cycloheptanes", Saito, M.; Iso, K.; Yamada, K.; Nakano, S.; Yoshioka, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 551.
7. "Reduction of Dichlorodiphenylstannane", Saito, M.; Okamoto, Y.; Yoshioka, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 894.
8. "Formation of the Dianion and the Dimer of 9,10-Distannaanthracene", Saito, M.; Henzan, N.; Yoshioka, M. *Chem. Lett.* **2005**, 1018.
9. "Novel Silyl Migration in the Photochemical Reactions of 2-Trimethylsilylmethylphenylketones", Saito, M.; Saito, A.; Ishikawa, Y.; Yoshioka, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3139.
10. "The Anions and Dianions of Group 14 Metalloles", Saito, M.; Yoshioka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 765.
11. "Synthesis and Structures of Bi(1,1-stannole)s", Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* in press.
12. "The Aromaticity of the Stannole Dianion", Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* in press.