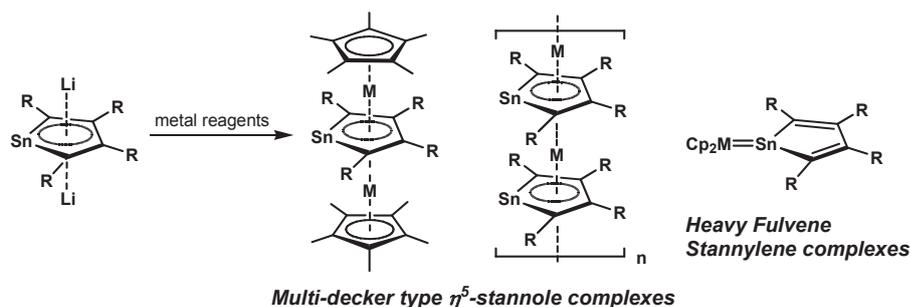


氏名	桑原 拓也
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 937 号
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Synthesis, Structures and Reactions of Transition-metal Complexes Derived from Dilithiostannoles (ジリチオスタンノールを用いた遷移金属錯体の合成、構造及び反応)
論文審査委員	委員長 教授 斎藤 雅一 委員 教授 石井 昭彦 委員 教授 若狭 雅信 委員 准教授 杉原 儀昭 委員 准教授 藤原 隆司

論文の内容の要旨

【序論】

1951年にフェロセンが合成され、その構造が明らかにされて以降、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中心的役割を果たしてきた。Cp 錯体は有機合成化学、高分子化学及び物質科学において、触媒及び機能性材料として広く用いられている。Cp 上のアルキル基、シリル基やカルボキシル基は、中心金属の電子状態に電子的影響を与えるので、それらの置換基の種類に応じて錯体の触媒能や選択性に変化が生じることはよく知られている。一方、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非常に強力な電子供与性の η^5 型配位子として機能すると予想されるにも関わらず、これを配位子とした金属錯体の研究例は限られている。Cp の骨格炭素一つをケイ素またはゲルマニウムに置き換えたシロール (SiC_4) 及びゲルモールアニオン (GeC_4) を配位子にもつ遷移金属錯体が Tilley らに、三つの高周期 14 族元素をもつ重い Cp (Si_3C_2 、 Si_2GeC_2) を配位子にもつ重いメタロセンが関口らによって合成されている。このように、重い Cp 錯体の研究例はケイ素、ゲルマニウムの系までに限られており、さらに高周期元素であるスズを骨格に有するスタンノール錯体の研究例は一切ない。さらに、これまでに報告されている重い Cp 錯体の合成では、いずれもモノアニオン種を出発原料に用いている。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 Cp^{2-} に相当する化学種が単離されているが、これと金属試薬の反応は、筆者が知る限り一切報告されていない。そこで本研究では、スタンノールジアニオン種と遷移金属試薬の反応により、初めての η^5 -スタンノールジアニオン錯体の合成を目指した。スタンノールアニオン類はゲルマニウムよりさらに高周期元素であるスズをもつことから、これまで報告されている重いメタロールアニオンよりも強力な電子供与性配位子として機能することが予想されるので、得られた錯体の電子化学的測定を行い、その電子的特性を評価した。また、ジリチオスタンノールとメタロセンジクロリドとの反応では金属-スズ二重結合化学種の合成も目指した。

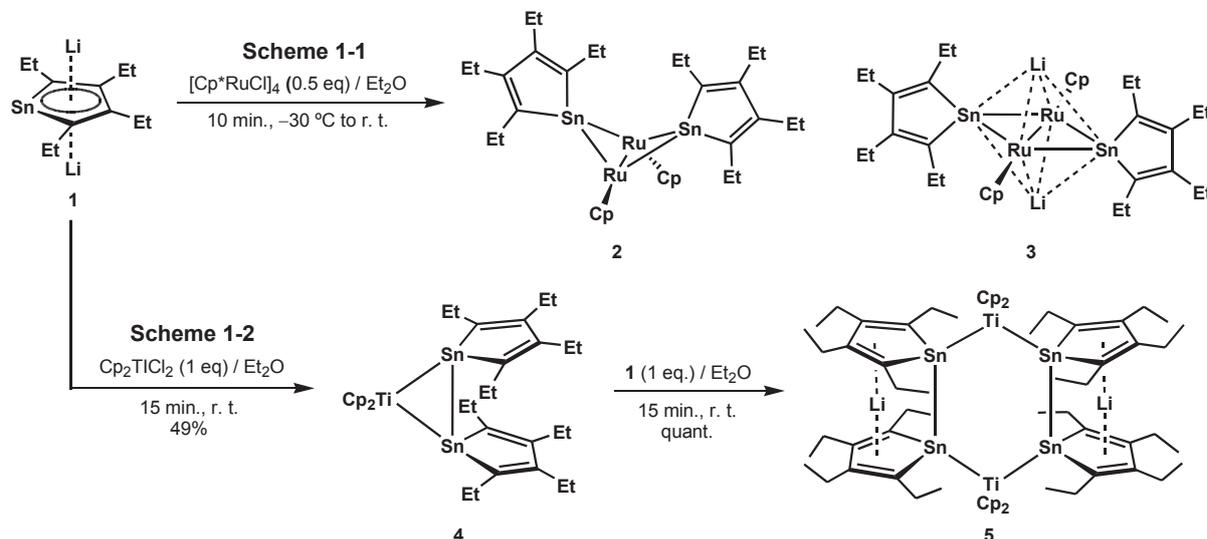


【結果と考察】

①テトラエチルジリチオスタンノール1と金属の反応 (Scheme 1-1, 1-2)

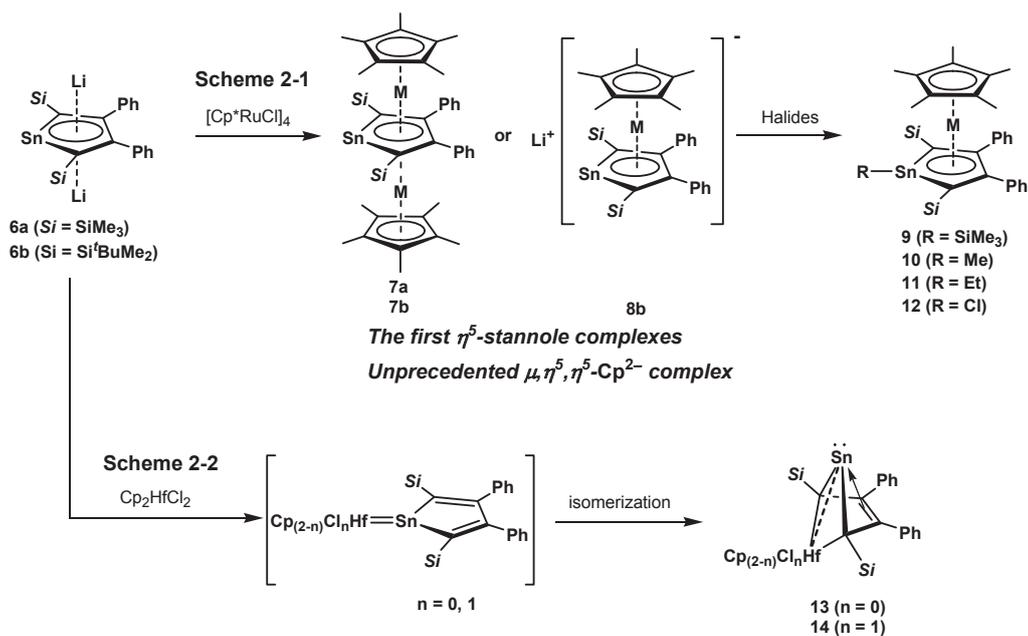
まず1と[Cp*RuCl]₄の反応を検討したところ、ルテニウム試薬の当量により、二種類の予想外の生成物2及び3が得られた。また、2をリチウムで還元すると3が、3に[Cp*RuCl]₄や酸素を作用させるとほぼ定量的に2が得られた。従って、2と3は互いに酸化体、還元体の関係にあり、さらに、3は1から2が生成する際の中間体であることがわかった。錯体2のRu-Ru結合長が異常に短いことに気づき、理論計算を行ったところ、Ru-Ru結合に局在化した軌道はバナナ結合一種類のみで、ピシクロ四員環のそれぞれの三員環において、三中心二電子結合に由来する分子軌道が見つかった。

1とCp₂TiCl₂との反応では、目的のスタンニレン錯体は一切生成せず、代わりに予想外の生成物である、TiSn₂三員環錯体4が得られた。錯体4の¹¹⁹Sn NMR及び理論計算から、4はこれまで報告されているオレフィン錯体の高周期類縁体のどの構造にもあてはまらない、全く新しい電子状態を有する化合物であることが明らかになった。また、4を1で還元すると、六員環錯体5が生成した。



②ケイ素置換ジリチオスタンノールの合成及び金属試薬との反応 (Scheme 2-1, 2-2)

エチル置換1と金属試薬との反応では予想外の生成物が生成したので、次にケイ素置換ジリチオスタンノール6a, 6bの合成を行った。続いて、これらと[Cp*RuCl]₄の反応を行ったところ、目的の η^5 -スタンノールジアニオン錯体7a, 7b, 8bの合成に初めて成功した(Scheme 2-1)。7はこれまでに一切報告されていない、 μ, η^5, η^5 -Cp²⁻錯体として非常に意義深い化合物である。さらに、8bとハロゲン化物との反応ではスタンノールモノアニオン錯体9-12が得られ、スズ上の置換基が錯体の構造に大きく影響することを見いだした。



6b に Cp₂HfCl₂ を作用させると、予想外の構造をもつスタニレン **13**, **14** が生成した。これらの ¹¹⁹Sn NMR 化学シグナルは約 -1000 ppm という特徴的な高磁場領域に観測された。理論計算及び各 Sn-C 炭素結合長が通常の単結合長よりも長いことから、これらは Sn(II)²⁺ がハフナシクロペンテンジアニオンにより配位安定化された化合物とみなせることを明らかにした。**13** 及び **14** は上の Scheme 2-2 に示した、Sn=Hf 錯体が異性化することによって生成したと考えられる。

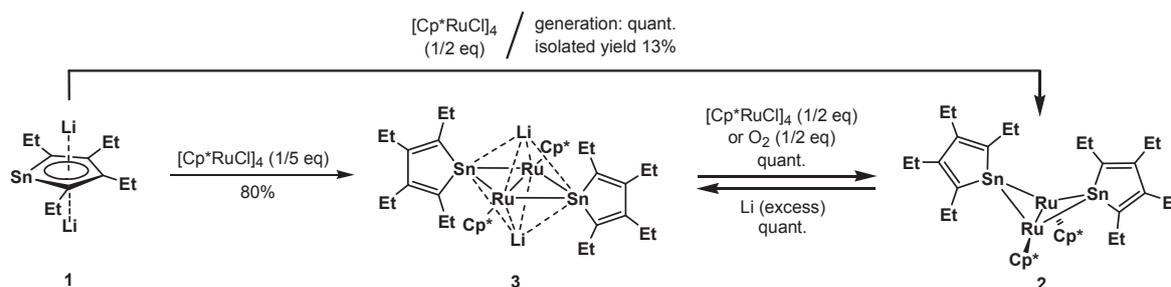
論文の審査結果の要旨

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 炭素上の置換基は、中心金属の電子状態に影響を与え、それらの置換基の種類に応じて錯体の触媒能や選択性に変化が生じることはよく知られている。

一方、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、非常に強力な電子供与性の 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-}) に相当する化学種である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。

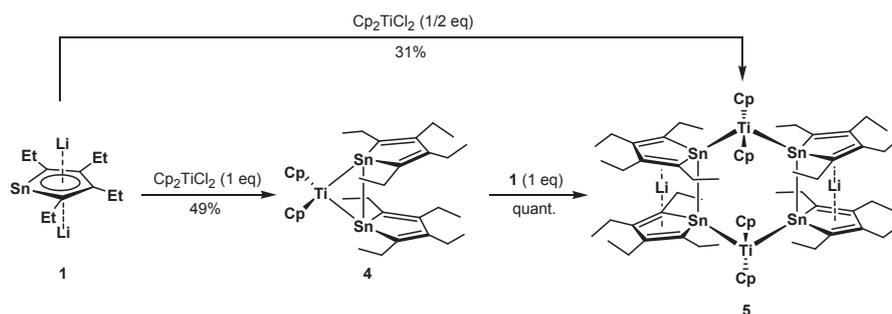
1. テトラエチルジリチオスタンノール 1 と $[Cp^*RuCl]_4$ の反応

まず、1 と $[Cp^*RuCl]_4$ の反応を検討したところ、予想外のビスシクロ四員環錯体 2 がほぼ定量的に生成した。そこで、2 の生成機構を調べるために、ルテニウム試薬の当量を 1/5 当量に減らした実験を行った。その結果、2 のジリチオ体に対応する化合物 3 を収率 80% で単離した。また、3 に $[Cp^*RuCl]_4$ や酸素を作用させると、ほぼ定量的に 2 が得られた。従って、化合物 3 は 1 から 2 が生成する際の間体であることがわかった。さらに、2 にリチウムを作用させると、3 が再生することから、化合物 2 と 3 は互いに酸化体、還元体の関係にあることが明らかになった。



2. テトラエチルジリチオスタンノール 1 と Cp_2TiCl_2 の反応

1 と 1 当量の Cp_2TiCl_2 を作用させると、目的のスタンニレン錯体は一切生成せず、代わりに予想外の生成物である、 $TiSn_2$ 三員環錯体 4 が得られた。錯体 4 の ^{119}Sn NMR 及び理論計算から、4 はこれまで報告されているオレフィン錯体の高周期類縁体のどの構造にもあてはまらない、全く新しい電子状態を有する化合物であることが明らかになった。一方、作用させるチタン試薬の当量を 0.5 当量に減らすと、 Ti_2Sn_4 六員環錯体 5 が得られた。5 は 4 を一電子還元した化学種の二量体とみなせる。そこで、単離した 4 を 1 で還元すると、確かに 9 が定量的に生成した。



3. スタンノール環上のケイ素置換基の影響

エチル置換ジリチオスタンノール 1 と金属試薬との反応では η^5 -スタンノール錯体が得られなかったことから、ジリチオスタンノールの電子状態を大きく変えることに興味を持った。そこで、初めてのケイ素置換ジリチオスタンノール 6、7 の合成を行い、その電子状態をフェニル及びエチル誘導体のそれらと比較した。理論計算から、6 のアルファ炭素はフェニル、エチル類縁体の場合よりも負に帯電し、スズはより正に帯電していることが示唆された。この傾向は ^{119}Sn NMR の化学シフトからも支持された。

4. 初めての η^5 -スタンノールジアニオン錯体の合成、構造及び電気化学測定

次に、ケイ素置換ジリチオスタンノール 6 と $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ の反応を検討したところ、トリプルデッカー型錯体 8 の合成に成功した。一方、よりかさ高い置換基を有する 7 を原料に用いると、アニオン性サンドイッチ錯体 9 を得た。また、9 に $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ を加えると、2 つ目の Cp^*Ru ユニットが導入された。錯体 8 と 10 は、これまでに全く報告例のない $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Cp}^{2-}$ 体であり、極めて意義深い化学種である。また、錯体 8 のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、その酸化波は、フェロセンのそれよりも 0.43 V も低電位側に観測された。ルテノセンやデカメチルルテノセンはフェロセンよりも酸化されにくいことを考慮すると、8 がフェロセンよりも酸化されやすくなったのは、スタンノールが非常に電子豊富な配位子として機能しているためであると解釈できる。

5. スタンノールモノアニオン錯体におけるスズ上の置換基効果

アニオン性サンドイッチ錯体 9 にハロゲン化物を作用させると、スズ上に置換基が導入されたスタンノールモノアニオン錯体 11-14 が得られた。これらの X-線結晶構造解析の結果、11 のスタンノール環は他のメタロールモノアニオン錯体と同様に平面構造を有していたのに対し、エチル及びクロロ体 13、14 の場合は折れ曲がっており、その折れ曲がり角はクロロ体の方が大きくなっていた。理論計算の結果も考慮すると、トリメチルシリル体ではスタンノールは η^5 でルテニウムに配位しているが、クロロ体 14 ではスズとルテニウムの相互作用はかなり弱く、スタンノールは η^4 で配位していると考えられる。

6. ケイ素置換ジリチオスタンノールと Cp_2HfCl_2 の反応

最後に、ケイ素置換ジリチオスタンノールと Cp_2HfCl_2 の反応により、スタンニレン-ハフノセン錯体の合成を目指した。まず、トルエン中、7 に 1 当量の Cp_2HfCl_2 を作用させると、溶液の色は赤色となり、新たな化合物の生成が示唆されたものの、未反応の原料が回収された。そこで、加えるハフニウム試薬を 2 当量に増やしたところ、全ての原料が消費され、スズ上に二つのクロロハフノセンが導入された錯体 15 が得られた。一方、溶媒を THF に換えて同様の反応を行ったところ、トルエンを用いたときとは異なり、溶液の色は緑色を呈した。しかし、この緑色はすぐに退色してしまい、最終的に橙黄色になった溶液から結晶を得た。X 線結晶構造解析の結果、生成物は奇妙な構造を有するスタンニレン 16 であることがわかった。

項目1の成果は発表者が筆頭著者となった論文として、国際的に権威ある学術雑誌として認められている *Inorganic Chemistry* に掲載された。さらに項目2の成果も発表者が筆頭著者となった論文として、国際的に非常に権威ある学術雑誌 *Angewandte Chemie* に掲載された。

また、ほかの項目についても論文投稿のめどが立っている。

一連の成果は、ここで述べたように既に国内外で高く評価されていることから、本学位論文は博士（理学）の学位を授与するのに相応の論文と判断し、審査の結果を合格とした。