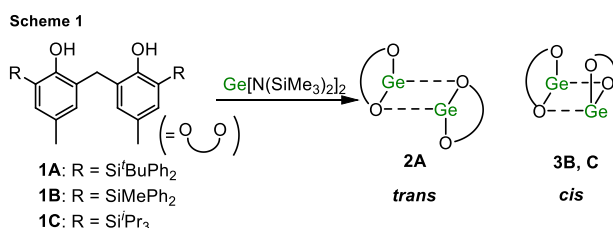


置換基のかさ高さにより制御されるジアリーロキシスタンニレンの構造と性質 Structures and Properties of Diaryloxystannylenes Controlled by the Bulkiness of the Substituents

応用化学専攻 杉原 明日香
SUGIHARA Asuka

1. 緒言

高周期 14 族元素二価化学種であるテトリレンは、これまでさまざまな置換基を用いて単離されてきた。当研究室では、ジアリーロキシ配位子を持つゲルミレンが Ge_2O_2 四員環を持つ二量体を形成し、置換基 R のかさ高さに応じて末端酸素が四員環に対して *trans* の **2A** と、*cis* の **3B, C** が生成することを報告した (Scheme 1)¹⁾。



3B, C のような *cis* 体の報告例はわずかであるが²⁾、なぜ立体反発がより大きな *cis* 体が生成するかは不明である。そこで本研究ではロンドン分散力 (London Dispersion Force: LDF) に着目した。LDF は、ファンデルワールス相互作用の引力項に寄与し、分子の安定性・構造・反応性に大きな影響を与える重要な因子であることから近年再注目されている³⁾。その影響は立体障害の大きなかさ高い置換基をもつ系で顕著となり、置換基の大きさにより分子の構造や性質が大きく変化することがある。

以上を踏まえ、本研究では *o* 位にかさ高さの異なる置換基を導入した種々のメチレンジフェノールを用いてスタンニレンを合成し、置換基の違いによって生成物の構造にどのような違いが生まれるかを明らかにするとともに、その原因を調査することを目的とした。

2. 実験

実験は全て J. Young シュレンク管を用いてアルゴン雰囲気下で行い、生成物は ¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H}, ¹¹⁹Sn{¹H} NMR と単結晶 X 線構造解析により同定した。

3. 結果及び考察

種々の置換基を有するメチレンジフェノール **1** に対して、Table 1 に示す条件で $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ を作用させると **2a-c, 3d** を中程度から高い収率で得た (Scheme 2)。X 線構造解析より、生成物は Sn_2O_2 四員環を持つ *trans* 体 (**2a-c**) および *cis* 体 (**3d**) であると同定した。Figures 1, 2 に **2b, 3d** の構造をそれぞれ示した。

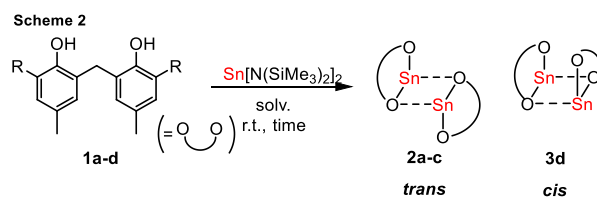


Table 1. Reaction conditions of **1a-d** and $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

	R	solv.	time	product	yield [%]
1a	Me	THF	30 min	2a	63
1b	^t Bu	toluene	30 min	2b	73
1c	Si ^t BuPh ₂	toluene	17 h	2c	91
1d	Si ⁱ Pr ₃	toluene	4 h	3d	67

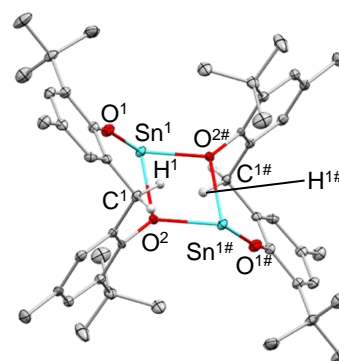


Figure 1. Molecular structure of **2b**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

2b, 3d の結晶構造において、 $\text{C}^1 \cdots \text{O}^{2\#}$ および $\text{C}^1 \cdots \text{O}^3$, $\text{C}^2 \cdots \text{O}^1$ 原子間距離はそれぞれ 3.713(3) および 3.308(6), 3.243(6) Å であり、いずれも $\text{CH} \cdots \text{O}$ 水素結合した $\text{C} \cdots \text{O}$ 原子間距離の範囲内に

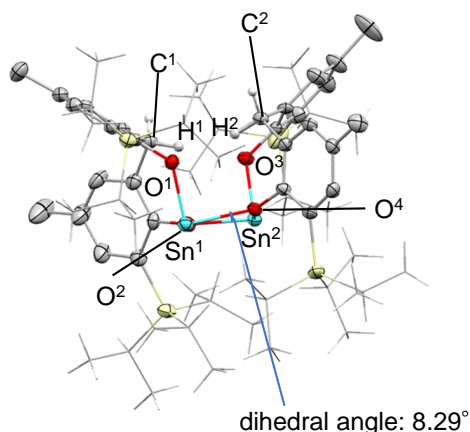


Figure 2. Molecular structure of **3d**. Hydrogen atoms and an acetonitrile molecule are omitted for clarity.

あることから、これらの原子間には水素結合が発現していると考えられる。

それに加え、*cis* 体 **3d** では分子内において LDF が発現していると考えている。**3d** の Sn_2O_2 四員環は 8.29° 折れ曲がっており、*trans* 体が完全な平面四員環を持つことと対照的である。このことから、**3d** の分子内において四員環を歪める引力または斥力が作用していると考えられる。さらに、*cis* 体構造において、 $\text{Si}(\text{Pr})_3$ 基同士もしくは $\text{Si}(\text{Pr})_3$ とアリール環内の炭素原子が接近する箇所が分子内に複数箇所 ($\text{C}\cdots\text{C}$: 3.523(3)–3.996(9) Å) 見られた (Figure 3)。これらは、メチル基のファンデルワールス半径 (2.0 Å) およびベンゼン環の厚みの2分の1 (1.7 Å) の和の範囲内にあったことから、**3d** の分子内で LDF の発現が示唆された。

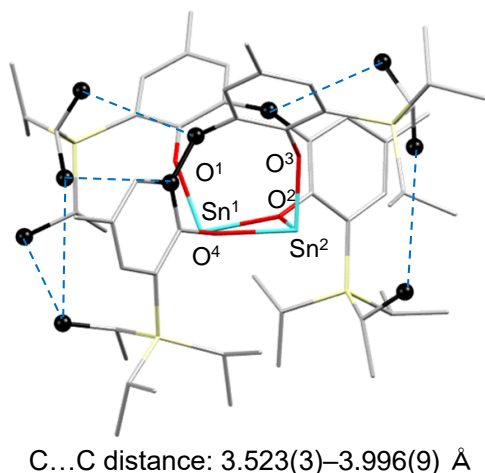


Figure 3. Short alkyl-alkyl contacts observed in **3d**.

2a-c の ^1H NMR シグナルは全体的にブロードニングしており、特に **2c** は顕著にブロードニングしていた。また、これらの ^1H NMR におい

て、*o* 位および *p* 位のシグナルはそれぞれ 1 種類ずつ、 ArH のシグナルはそれぞれ 2 種類ずつ観測された。これは架橋および末端アリーロキシ基が溶液中で等価になっていることに相当する。したがって、**2a-c** のダイマー構造では溶液中において、 $\text{Sn}\cdots\text{O}$ 配位結合の解離、組み換えが NMR タイムスケールより速く起きていると考えられる。

一方 **3d** においては、いずれのシグナルもシャープであり、アリーロキシ基のシグナルが 2 セット非等価に観測された。さらに ^1Pr 基の CH_3 シグナルは 4 種類観測されたことからジアステレオトピックな環境が溶液中で維持されていると見られる。即ち、**3d** は溶液中においても強固なダイマー構造を維持しており、これは LDF 及び $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合のためであろう。また、**2b** と **3d** の一方のメチレンシグナルが、それぞれ δ 6.05, 6.25 という特徴的な低磁場領域に観測された。これは、結晶構造で観測された $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合が溶液中でも有効に働くためと考えられる。一方 **2c** においては、メチレンシグナルが δ 4.24 に観測され、目立った低磁場シフトは確認されなかった。このことから、**2c** は溶液中では主にモノマーとして存在しており、ダイマーの寄与は小さいと推察した。

4. 結論

メチレンジフェノール **1a-d** から誘導されるジアリーロキシスタンニレン **2a-c** および **3d** を合成し、これらが結晶状態においてダイマーを形成していることを明らかにした。いずれの生成物も Sn_2O_2 四員環を持ち、**2a-c** は *trans* 体、**3d** は *cis* 体の構造であった。**3d** の *cis* 型構造は $\text{Si}(\text{Pr})_3$ 基間の LDF が強く関与し、LDF は溶液状態においても維持されている。さらに、**2b** と **3d** の ^1H NMR および X 線構造解析から、固体状態、溶液状態両方において、 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合が発現していることが示唆された。

引用文献

- (1) Kuwabara, T. *et al. Crystals* **2022**, *12*, 605. (2) Boyle, J. T. *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550–5560. (3) Schreiner, P. R. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296.

対外発表

- 日本化学会第 101 春季年会 **2021**, A14-1pm-13.
錯体化学会第 72 回討論会 **2022**, 2PD-08.