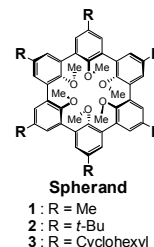


新規スフェランドの合成と超原子価 5 配位スズアート錯体の安定化

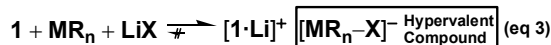
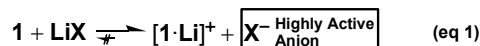
Synthesis of New Spherands and Stabilization of Pentaorganostannate

鈴川 直幸、柏葉 崇、松川 史郎、山本 陽介 (広大院理)

【序】スフェランド $1^{1,2}$ は、現在知られている Li^+ に対する包接能を有する化合物中、最大の錯形成力を持ち、かつ包接した Li^+ をメトキシ基が完全に覆い隠すため、強制的にアニオンとカチオンを引き離すことが可能である。この特徴を利用すれば、反応性が高い不安定なアニオン種を裸の状態で発生させることができると考えられる (eq 1)。また、eq 2 のような解離状態 (左辺) にかたよっている反応に対して、スフェランドを用いて Li^+ を包接すれば、 $[\mathbf{1} \cdot \text{Li}]^+$ の安定化により平衡は右辺にかた



よって、超原子価アート錯体の単離 (eq 3 右辺) などが可能になると期待できる。



X = F, OR, NR₂, CR₃

$\mathbf{1}$ の既存の合成法¹は、収率と再現性が低かったため、まず $\mathbf{1}$ の新規合成法の開発が行なった。その結果、全収率は改善できたが、 $\mathbf{1}$ は有機溶媒への溶解度が極端に低いために反応に用いることが困難であるという問題が判明した。

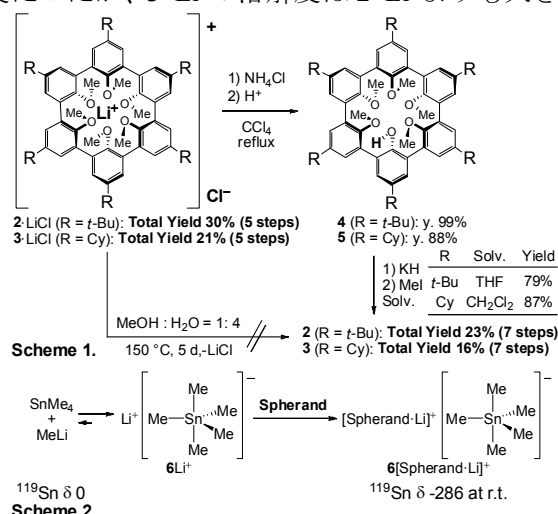
【本論】 1. 新規スフェランドの合成

有機溶媒への溶解度の向上を目指して、*t*-ブチル基を有するスフェランド $\mathbf{2}$ を合成した (Scheme 1)。 $\mathbf{2}$ は $\mathbf{1}$ と比べて溶解度は向上したが、反応試剤として用いるには、まだ溶解度が足りないことが判明したため、さらに溶解度の向上を検討した。

次にシクロヘキシル基 (Cy) を有するスフェランド $\mathbf{3}$ を合成した。 $\mathbf{3} \cdot \text{LiCl}$ をプロモシクロヘキサンから 5 段階、全収率 20% で合成した。次に既存の方法では Li^+ を取り除けなかったため、脱メチル化し、 $\mathbf{5}$ を収率 88% で合成した後、 $\mathbf{5}$ のメチル化することで 7 段階、全収率 16% で $\mathbf{3}$ を合成できた。THF やトルエンに対して、 $\mathbf{3}$ は $\mathbf{2}$ と同等の溶解度だったが、 $\mathbf{3} \cdot \text{Li}^+$ の溶解度は $\mathbf{2} \cdot \text{Li}^+$ よりも大きく向上していることが分かった。

2. 超原子価スズアート錯体の安定化と単離の試み

5 配位有機スズ化合物は $\text{Li}-\text{Sn}$ 交換反応の中間体であり、重要な化学種である。しかし不安定であり、 6Li^+ は低温で生成が確認されているのみで単離には至ってない³。そこでスフェランドによる $\mathbf{6}$ の安定化および単離を検討した。 6Li^+ を -78°C で発生させた後、少過剰の $\mathbf{3}$ を加え -78°C で 1 日 攪拌した。次に室温で ^{119}Sn NMR を測定したところ、 $6[\text{Spherand} \cdot \text{Li}]^+$ の生成が確認でき、スフェランドにより $\mathbf{6}$ が安定化され、室温で安定であることがわかった (Scheme 2)。現在 $6[\text{Spherand} \cdot \text{Li}]^+$ の単離も検討している。



<参考文献>

- 1) Cram, D. J.; Kaneda, T.; Helgeson, R. C.; Brown, S. B.; Knobler, C. B.; Maverick, E.; Trueblood, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3645-3657.
- 2) Cram, D. J.; Lein, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3657-3668.
- 3) Reich, H. J.; Philips, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2102-2103.

発表者紹介

氏名 鈴川 直幸 (すずかわ なおゆき)
 所属 広島大学大学院理学研究科
 化学専攻
 学年 D2
 研究室 有機典型元素化学研究室
 E-mail d093272@hiroshima-u.ac.jp

