

Lewis 塩基により安定化されたスタナシクロペンタジエニリデンの合成と小分子との反応

(埼玉大院理工) ○工藤俊輔・古川俊輔・斎藤雅一

Synthesis of a Lewis base-Stabilized Stannacyclopentadienylidene and its Reactions with Small Molecules (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Shunsuke Kudo, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

The chemistry of aromaticity has been developing since the discovery of benzene in the early 19th century, and it is established that introduction of heavy group 14 atoms into an aromatic skeleton does not collapse its original aromaticity. On the other hand, no one has ever known whether antiaromaticity can be produced in the compounds containing heavy group 14 atoms in the skeletons. In this work, we have designed a stannacyclopentadienylidene as a candidate for an antiaromatic compound bearing a heavy group 14 atom and succeeded in its stabilization by the coordination of a THF molecule.

Dilithiobutadiene **1** reacted with diphenyldichlorostannane to afford diphenylstannole **2**, which was reduced by lithium to give dilithiostannole **3**. The oxidation of **3** by tris(pentafluorophenyl)borane or carbon dioxide resulted in the quantitative formation of THF-stabilized stannacyclopentadienylidene **4** (Scheme 1). Reaction of **4** with carbon monoxide in benzene gave cyclopentadienone **5**. This reaction mode is different from those of silylenes and germylenes and of considerable interest.

Keywords: antiaromaticity; heavy group 14 atoms; stannacyclopentadienylidene

19世紀初頭のベンゼンの発見以来、芳香族性に関する研究は絶えず発展しており、最近では、芳香環の骨格に高周期 14 族元素を導入しても維持されることが明らかになっている。しかし、その対極の概念である反芳香族性が高周期 14 族元素の導入によって変化するかどうかは明らかにされていない。本研究では、反芳香族化合物になり得る化合物としてスタナシクロペンタジエニリデンを設計し、その Lewis 塩基による安定化に成功した。

ジリチオブタジエン **1** とジフェニルジクロロスタナンとの反応によりジフェニルスタノール **2** を合成し、続いてリチウムで還元してジリチオスタノール **3** を得た。これにトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランや二酸化炭素を作用させると、酸化反応が定量的に進行し、1 分子の THF がスズ上に配位したスタナシクロペンタジエニリデン **4** の合成・単離に成功した(Scheme 1)。さらに、ベンゼン中で化合物 **4** に対して一酸化炭素を作用させたところ、シクロペンタジエノン **5** が得られた。この反応様式はシリレンやゲルミレンと一酸化炭素との反応とは異なるもので、二つの炭素-炭素結合が形成する反応として興味深い。現在、この反応の中間体の同定を検討中である。

Scheme 1 Synthesis of stannacyclopentadienylidene **4**

