

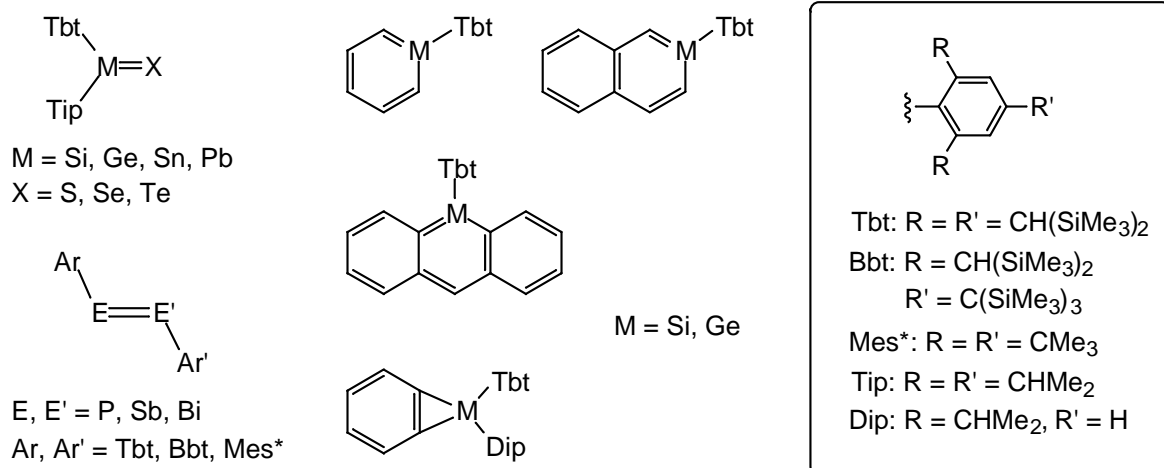
高周期典型元素を含む新規低配位化合物の合成

- 夢化合物の合成への挑戦 -

(京大化研) 時任 宣博

【序】有機化学は主に周期表の第2周期の元素を対象とする化学であるが、第3周期以降の典型元素について第2周期と同じような化学が適用できるかどうかは非常に興味をもたれるところである。第2周期の元素の特徴の一つは、通常の単結合に加えて二重結合や三重結合などの多重結合を容易に形成することであり、これが有機化学の多様性発現の一つの要因となっている。一方、第3周期以降の典型元素を含む多重結合は一般に極めて不安定であり、最近まで安定な化合物としては合成できないと考えられてきた。しかし1980年代に入り、不安定化学種に対して嵩高い置換基を導入して速度論的に安定化する手法(いわゆる「立体保護」の手法)が用いられるようになり、1981年のSi-C, Si-Si, P-P二重結合化学種の合成を始めとして、種々の含高周期典型元素多重結合化学種が安定な化合物として合成・単離されるようになった。

我々は、このような多重結合化学種の研究を進展させるためには、より優れた立体保護基の開発が不可欠であると考え、下に示す2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基(Tbt基)および2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-[トリス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基(Bbt基)などを開発した。Tbt基はこれまでよく用いられてきた2,4,6-トリイソプロピルフェニル基(Tip基)の6つのメチル基をトリメチルシリル基で置き換えた形の斬新な置換基であり、極めて嵩高く高い立体保護能を持ちながら、反応点の周囲はTip基と同程度にしか混雑しておらず、置換基の導入やその後の官能基の変換が容易であるという優れた特徴を持つ。既に我々は、このTbt基またはBbt基を用いることで、以下に示す種々の高周期典型元素を含む新規な低配位化合物の合成に成功した¹⁾。



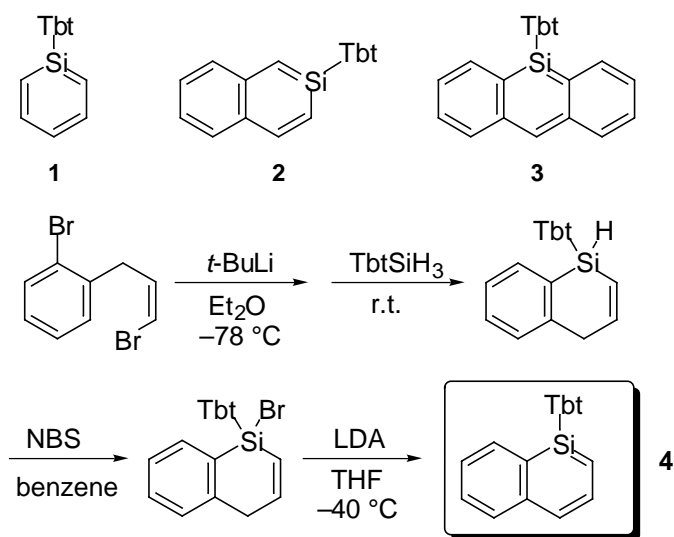
これらはいずれも非常に高反応性で不安定な化学種として知られていた化合物であり、従来の立体保護基では十分に保護することができず、Tbt基およびBbt基の優れた立体保護能により初めて合成が可能となった化学種である。本講演では、最近の合成・単離例を中心に、その合成研究の検討過程や得られた新規化学種の構造・物性などを紹介する。また、今後の高周期典型元素化学の展望や遷移金属元素化学との接点などについても言及してみたい。

【1】安定な含ケイ素芳香族化合物およびその関連化合物の化学

1) 初めての1-シラナフタレンの合成とその性質

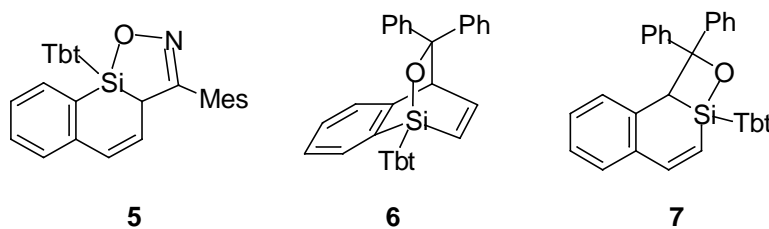
芳香族化合物は、有機化学において非常に重要な位置を占めており、幅広い分野で活発な研究が行われている化合物である。一方、その構成元素を炭素と同じ 14 族の高周期元素 (Si, Ge, Sn, Pb) で置き換えた含高周期 14 族元素芳香族化合物は、非常に高反応性であり安定な化合物として合成・単離された例は殆どなく、その基本的な性質は未だ十分には解明されていない。特に中性の含高周期 14 族元素芳香族化合物の単離例は我々が研究を開始するまで全く報告されていなかった。既に我々は、Tbt 基を用いた速度論的安定化の手法により、初めての安定な中性の含ケイ素芳香族化合物であるシラベンゼン 1²⁾、2-シラナフタレン 2³⁾、9-シラアントラセン 3⁴⁾を安定な化合物として合成・単離することに成功している。さらにごく最近、

右図に示す合成経路により、2-シラナフタレンの位置異性体である 1-シラナフタレン 4 を淡黄色の結晶として合成することに成功した⁵⁾。これは 1-シラナフタレンの初めての単離例である。4 の構造に関しては、各種 NMR、UV/vis、Raman およびマススペクトルの測定や理論計算により検討を行い、4 が 1、2 および 3 と同様に芳香族化合物に特徴的なスペクトルを示すことを見出し、含ケイ素芳香族化合物が一般的にかなりの芳香族性を有することを明らかにした。



得られた 1-シラナフタレン 4 についてその反応性を検討したところ、4 とメシトニトリルオキシドとの反応においては 1,2-付加が進行して [2+3] 付加環化体 5 が、ベンゾフェノンとの反応においては 1,4-付加が進行して [4+2]

付加環化体 6 が得られた。この結果は、2-シラナフタレン 2 とベンゾフェノンとの反応において [2+2] 付加環化体 7 が生成することと対照的である。

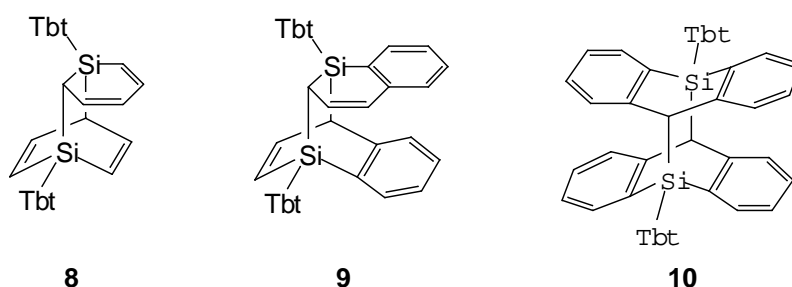


2) Tbt 基によって安定化された含ケイ素芳香族化合物の熱および光安定性

シラベンゼン 1 はヘキサン溶液中 100 °C で長時間加熱しても安定であり 2 量体反応の進行は観測されなかったが、室温にて 4 ヶ月放置すると徐々に [4+2] 付加環化反応が進行し、対応する 2 量体 8 を生成した^{2b)}。8 の分子構造は最終的には X 線結晶構造解析により確認した。興味深いことに、この 2 量体 8 は重ベンゼン中 80 °C で加熱することにより、容易にレトロ反応が進行しシラベンゼン 1 を定量的に与えた。1-シラナフタレン 4 の場合も、シラベンゼン 1 と同様に熱的な 2 量体反応が容易に進行し、対応する [4+2] 付加環化 2 量体 9 を定量的に与えた (室温で 1 ヶ月あるいは 100 °C で 12

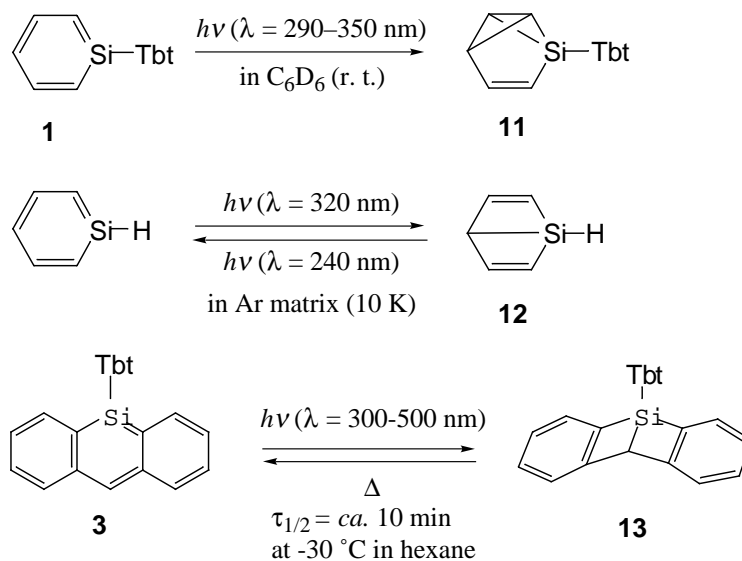
時間)⁵⁾。しかしながら、1-シラナフタレンの2量体 **9** は重ベンゼン中 120 °C で加熱しても安定であった。これに対し 2-シラナフタレン **2** の場合は、溶液中 120 °C で長時間加熱しても2量化反応は全く進行しなかった³⁾。一方 9-シラアントラセン **3** は、室温では溶液中でも固体状態でも非常に安定であったが、高温では熱的な2量化反応が進行し(重ベンゼン中 110 °C で15日間あるいは固体状態にて 180 °C で1時間) [4+4]付加環化2量体 **10** が生成した。この[4+4]2量化反応は発熱反応であり、**10** を 200 °C に加熱しても元の9-シラアントラセン **3** への解離反応は観測されなかった⁶⁾。

このように、Tbt 基で立体保護された一連の含ケイ素芳香族化合物の熱的な安定性が、縮環している環構造の違いや sp² ケイ素原子の位置の違いによって大きく異なることは、非常に興味深い結果である。



次に、これら速度論的に安定化された含ケイ素芳香族化合物の光反応性についても検討した。まず、シラベンゼン **1** に対して重ベンゼン中で光照射 ($\lambda = 290\text{-}350\text{ nm}$) したところ、新規な原子価異性化反応が進行し対応するシラベンズバレン **11** が単一生成物として生成した^{2b)}。**11** の生成は、²⁹Si NMR による環ケイ素の直接観測および **11** の加水分解生成物の構造解析により確認した。この結果は、極低温マトリックス中で発生させた母体のシラベンゼンが Dewar 型異性体 **12** へと光異性化するとの報告⁷⁾と対照的であるが、この結果は生成物の IR スペクトルにおける sp³-SiH の吸収のみを根拠としており今後議論が必要と考えている。密度汎関数法を用いた理論計算(B3LYP/6-31G(d) level)によりシラベンゼンの原子価異性体間の相対安定性を検討した結果によれば、Dewar 型異性体とシラベンズバレン異性体のエネルギー差は小さく、母体のシラベンゼンの系での光反応生成物の構造を IR スペクトルの結果だけから特定するのは困難であると言える^{2b)}。

一方、9-シラアントラセン **3** の重ベンゼン溶液を光照射 ($\lambda = 300\text{-}500\text{ nm}$) したところ、対応する Dewar 型の 9-シラアントラセン **13** が定量的に生成した。生成した 9,10-Dewar-9-シラアントラセン **13** は熱的に不安定であり、室温付近でも容易にもとの **3** へ異性化することが判った。測定の結果、ヘキサン溶液中 -30 °C での **13** の半減期は約 10 分であった⁶⁾。

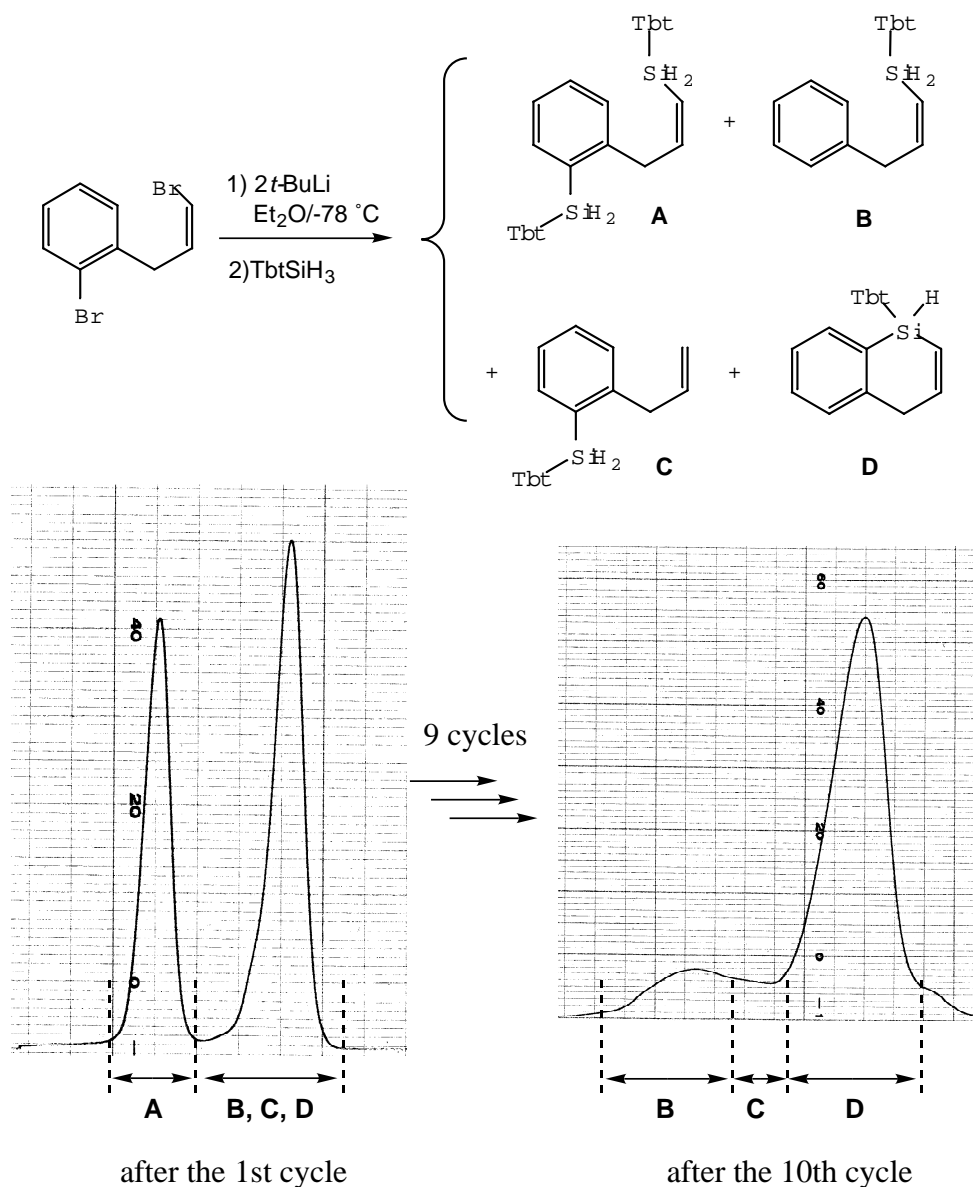


3) 本研究の合成検討過程における現実的な問題点とその解決

我々の研究において、まずもって克服しなくてはならない問題点は、最終生成物の水あるいは酸素

に対する不安定性である。嵩高い Tbt 基の導入により速度論的安定化を図り、目的物の自己多量化を十分に抑制していても、高い反応性を有する水や酸素との反応を防ぐのは非常に困難である。しかし最近では、無水無酸素の条件を手軽に設定できるような不活性ガス循環型のグローブボックスが開発・供給されるようになり、ある程度この問題は解決しつつある。

一方合成上の問題としては、前駆体としてかなり特殊な置換基を導入したケイ素化合物を効率よく合成するとともに純度高く単離精製する必要がある。最終目的物が不安定であっても、その前駆体までの各種合成中間体は安定な化合物として設計し、最終段階での変換反応が高効率に進行するようにしなければ、目的物の単離には至らない場合が多い。



今回の 1-シラナフタレン **4** の合成を例にとって示すと、Tbt 基の導入を伴った環状ヒドロシラン **D** の合成段階において、その生成物の分離精製が大きな問題となった。すなわち、複数の反応点を有するジリチオ体の発生と引き続く嵩高いトリヒドロシラン (TbtSiH₃) との置換反応を、one-pot 反応として行うため、反応が複雑となり主に上式に示す A ~ D の 4 種類の化合物が生成することが判った⁵⁾。

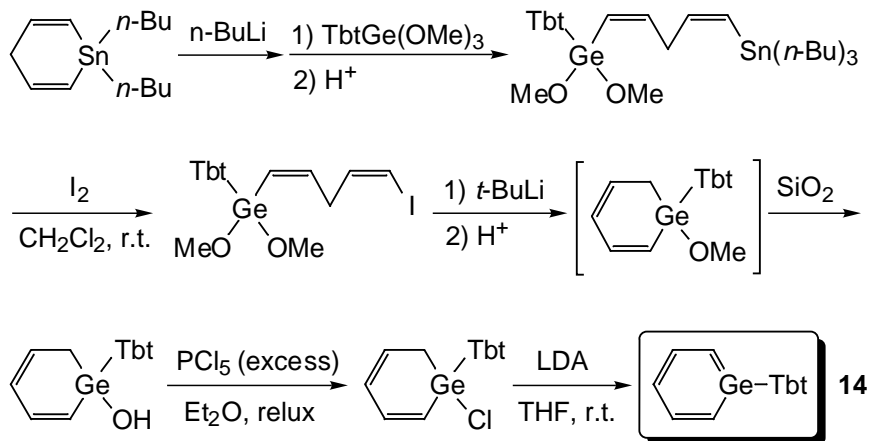
条件検討の結果、目的物であるヒドロシラン **D** を主生成物とするような反応条件を見出すことができたが、依然 3 種の副生成物が共存する状況であった。これらの生成物の極性には明瞭な差がなく、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどによる分離精製は非常に困難であったため、GPLC (LC-908 or LC-908-C60/JAI Gel 1H+2H columns/CHCl₃ or toluene)を用いた分離精製を行うこととした。

その結果、図に示すようにリサイクル 1 周目にて容易に 2 置換体 **A** を分離することができ、さらに 9 から 10 周のリサイクルを繰り返すことで、他の副生成物 **B**, **C** と目的物 **D** との分離に成功した。この反応の生成物分離は通常的手法では非常に困難であったが、LC-908-C60 のような大量分取用の装置を用いることで一挙にグラムスケールでの原料合成が可能になった⁵⁾。このような手法を多用できることは、新規な化学種の合成計画を立てる上で、選択肢が広がり非常に有利である。また、類似の系でシラベンゼン **1** の場合には、第一段階での反応生成物が通常のクロマトグラフィー条件下では非常に素早く加水分解してしまうため、その分離精製にやはり GPLC を活用することとなった。

これ以外にも我々の系では、置換基の数やその立体配置によりかなり分子の形状や分子量が異なるため、GPLC による生成物分離は非常に有用な手段となっている。現段階では、ほとんどの反応において、シリカゲルクロマトグラフィー (TLC あるいはカラム分取) と GPLC 分取を組み合わせることで、問題なく生成物を分離できるようになっている。

3) 初めての安定なゲルマベンゼンの合成とその性質

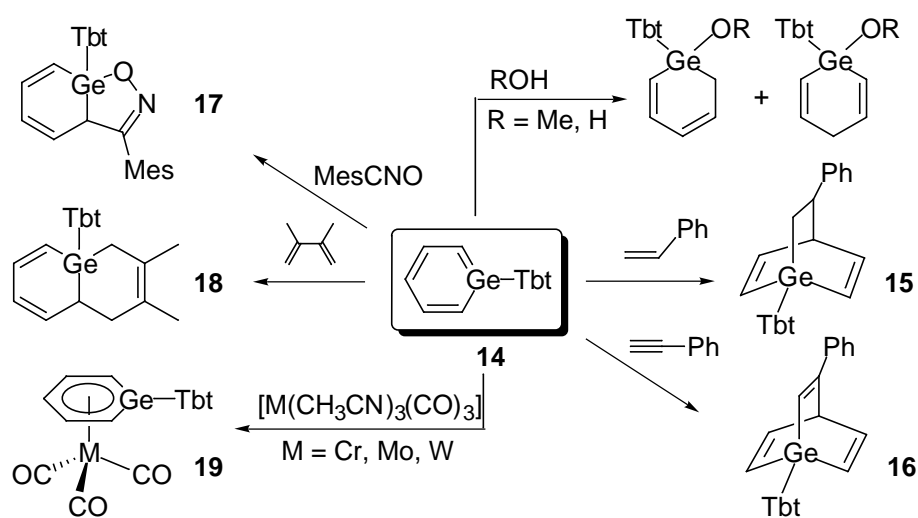
さて、ここまで述べてきたように、含ケイ素芳香族化学種に関しては比較的多くの研究が行われかなりの成果が報告されているのに対し、含ゲルマニウム芳香族化合物に関する研究例は非常に少なかった。そこで、Tbt 基による速度論的安定化の手法を、より高周期の 14 族元素であるゲルマニウムを含む系に適用してみたところ、初めての安定な含ゲルマニウム芳香族化合物として 2-ゲルマナフタレンを合成・単離することに成功し、その特異な分子構造および反応性などを解明した⁸⁾。さらに最近、図に示す合成法により、初めての安定なゲルマベンゼン **14** を無色の結晶として得ることに成功した⁹⁾。**14** の構造・性質に関しては、¹H および ¹³C NMR、UV-vis、Raman スペクトル、X 線結晶構造解析および理論計算を用いた詳細な検討を行い、ゲルマベンゼン **14** もまたベンゼンやシラベンゼン **1** と同様に芳香族性を有することを明らかにした⁹⁾。



さらに、X 線結晶構造解析などからゲルマベンゼンが高い芳香族性を有すると考えられるにも関わらず、**14** と種々の反応剤との反応において Ge-C 二重結合の極めて高い反応性に由来する付加反応が進行することを明らかにした¹⁰⁾。すなわち、ゲルマベンゼン **14** とスチレン、フェニルアセチレンとの反応においては 1,4-付加反応が進行して [4+2] 付加環化生成物 **15**, **16** が生成し、メシトトリ

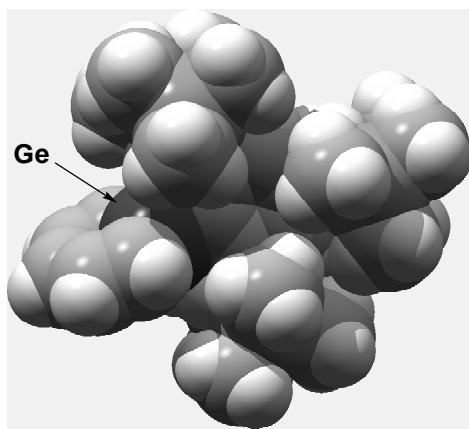
ルオキシド、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンとの反応においては 1,2-付加反応が進行して対応する付加環化生成物 17, 18 が得られることを見出した。また、メタノールおよび水との反応においては 1,2-付加および 1,4-付加の両方が進行するという興味深い知見を得た。

さらに、6 族金属錯体 $[M(CH_3CN)_3(CO)_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) との反応を検討し、ゲルマベンゼン環が 6 族金属に η^6 -型で配位したアレーン錯体 19 を合成することに成功した¹¹⁾。これらの結果は、初めての η^6 -ゲルマベンゼン-遷

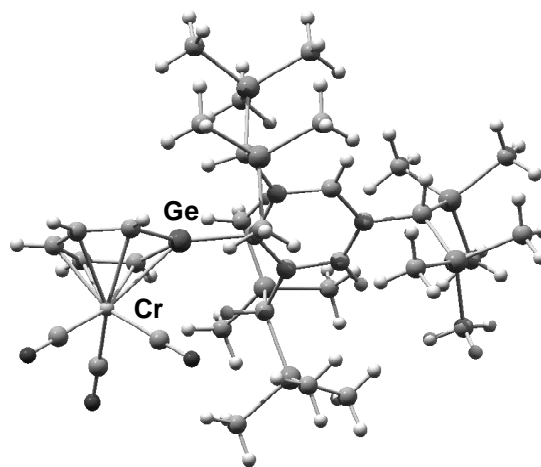


移金属錯体の合成例であるとともに、含高周期 14 族元素芳香族化合物の芳香族化合物としての反応性を示した初めての例として極めて重要である。

以下に、X線結晶構造解析の結果得られたゲルマベンゼン 14 およびそのクロムトリカルボニル錯体 19a の分子構造を示す。これらの図からも、Tbt 基が反応活性なゲルマベンゼン環部分を効果的に保護している様子が理解できる。



Space-Filling Model Drawing of Tbt-substituted Germabenzene 14



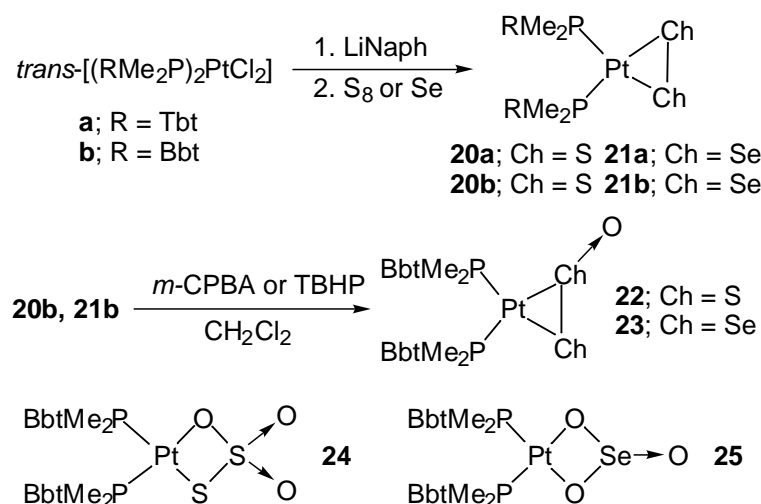
Ball & Stick Model Drawing of the $Cr(CO)_3$ Complex of Tbt-substituted Germabenzene 19a

【2】新規な白金 - ジカルコゲニド錯体の合成とその酸化反応

O_2 , S_2 , または Se_2 を配位子とする遷移金属錯体 (遷移金属 - ジカルコゲニド錯体) に関しては、基礎化学的な興味だけでなく、触媒化学や生物化学的な観点から、これまでに数多くの化合物が合成され、その性質が明らかにされている。しかしながら、 S_2 または Se_2 錯体に関しては複核錯体を形成しやすく、これまでに単離された単核の S_2 および Se_2 錯体は 6 以上の高配位数をとる金属錯体に限られていた。平面四配位構造の錯体を形成しやすい 10 族元素では、 O_2 錯体については数多くの報告があるものの、 S_2 および Se_2 錯体の単離例はなくその性質は明らかにされていなかった。

最近我々は、Tbt 基または Bbt 基を有する新規な嵩高いホスフィン配位子を設計・合成し、これを活用することで、未知の 10 族金属ジカルコゲニド錯体の合成・単離を検討した。その結果、立体的効果により複核錯体の形成を抑え、新規な単核錯体として S_2 および Se_2 の白金錯体 $PtE_2(PArMe_2)_2$ ($E = S, Se; Ar = Tbt, Bbt$) を合成・単離することに成功した¹²⁾。さらに、これらのジカルコゲニド錯体の酸化反応について検討を行なったところ、興味深い結果が得られた。

ジカルコゲニド錯体 **20** および **21** に対して、1 当量の *m*CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid) あるいは TBHP (*tert*-butyl hydroperoxide) を用いて酸化反応を行ったところ、対応する S_2O 錯体 **22** および Se_2O 錯体 **23** が得られた。さらに得られた S_2O 錯体 **22** に対して過剰量の TBHP を用いて酸化反応を行うとチオスルファト錯体 (S_2O_3 錯体) **24** が生成することを見出し、各種スペクトルによりそ



の構造を決定した。最終的な構造決定は X 線結晶構造解析により行い、**24** は O, S 原子が白金にキレート配位した四員環構造を有することが明らかとなった。一方、 Se_2O 錯体 **23** に対して過剰量の *m*CPBA を作用させると、 S_2O 錯体の場合とは異なりセレント錯体 (SeO_3 錯体) **25** が生成した。³¹P, ⁷⁷Se, ¹⁹⁵Pt などの多核 NMR 測定の結果、**25** は SeO_3 の 2 つの O 原子が Pt にキレート配位した四員環構造を有することが強く示唆された¹³⁾。

関連するこれまでの研究では、「 S_2 , Se_2 錯体は、当量の酸化剤との反応によりモノオキシド体である S_2O , Se_2O 錯体を形成し、 S_2O 錯体を再び酸化すると対応する 1,2-ジスルホキシド体を与える」とされており、また Se_2O 錯体の酸化に関しては殆ど報告されていない。今回の我々の結果は「 PtS_2 , $PtSe_2$ の酸化反応において得られた PtS_2O 錯体と $PtSe_2O$ 錯体が、過剰の酸化剤との反応において従来の S_2O 錯体と異なる反応性を示す」ことを示した例として興味深い。

【終わりに】

以上述べてきたように、Tbt 基（あるいは Bbt 基）のような新規な立体保護基を開発することで、これまでになく低配位結合や高歪み小員環構造を有する新規な高周期元素化合物を数多く合成・単離することができた。今後も、研究対象を典型元素のみならず遷移金属元素まで拡張し、全元素化学的な視点からの新規物質創製化学の推進を目指したい。このような新しい化学種の合成、分離精製、構造決定を遂行する上では、常に新しい分離・分析の技術の開発が必要不可欠である。我々の研究においても、リサイクル分取 HPLC、高純度アルゴン雰囲気循環型グローブボックス、CCD 単結晶 X 線回折装置、多核 NMR 測定装置などの研究設備が整ってこそ、目的の高反応性化学種の合成・単離につながる訳である。実験化学者としては、今後の技術革新に大いに期待しつつ、日々の研究活動に取り組みたいと考えている。

References

- (1) For the applications of Tbt group, see: (a) Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Adv. Organomet. Chem.*, **2001**, *47*, 121. (b) Okazaki R.; Tokitoh, N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 625. (c) Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251. (d) Tokitoh, N. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 217. (e) Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Nagase, S.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578. (f) Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S.; Goto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11096. (g) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Manmaru, K.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855. (h) Matsumoto, T.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2316. (i) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2337. (j) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11124. (k) Tokitoh, N.; Arai, Y.; Sasamori, T.; Okazaki, R.; Nagase, S.; Uekusa, H.; Ohashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433. (l) Tokitoh, N.; Arai, Y.; Okazaki, R.; Nagase, S. *Science* **1997**, *227*, 78.
- (2) (a) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 634. (b) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5648.
- (3) (a) Tokitoh, N.; Wakita, K.; Okazaki, R.; Nagase, S.; Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6951. (b) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S.; Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11336. (c) Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2157.
- (4) Takeda, N.; Shinohara, A.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2002**, *21*, 256.
- (5) Takeda, N.; Shinohara, A.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2002**, *21*, 4024.
- (6) Shinohara, A.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10804.
- (7) Maier, G.; Mihm, G.; Otto, R.; Baumgärtner, W.; Reisenauer, H. P.; *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2337.
- (8) (a) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 5507. (b) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2003**, *22*, 481.
- (9) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6914.
- (10) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N., *Chem. Lett.* **2002**, 818.
- (11) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 115.
- (12) Nagata, K.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 136.
- (13) (a) Nagata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Chem. Lett.* **2002**, 818. (b) Nagata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1577.