高周期１４族元素トリオールを用いたメタロキサンの構造制御

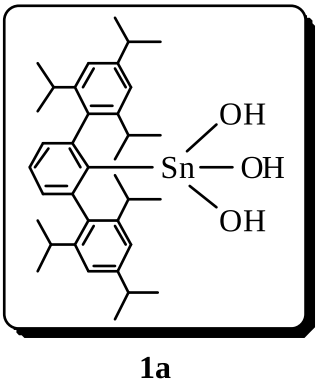
(Synthesis of Metalloxanes from Triols of Heavier Group 14 Elements
and Their Structure Control)

プロジェクト代表者：斎藤　雅一（理工学研究科物質科学部門・助教授）
Masaichi Saito (Associate Professor, Graduate School of Science and Engineering)

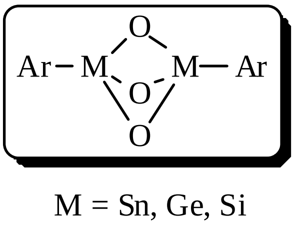
１．序論

ケイ素− 酸素− ケイ素結合を持つシロキサンは、その大きな結合エネルギーと長い結合距離により熱的に安定でありつつも柔軟な構造を取るため、その高分子は様々な方面で材料として用いられている。最近、この骨格を精密に制御することができれば、高度な機能性材料の創製が可能になるのではないかとの認識が高まりつつある。一方、代表者は独自にケイ素と同族で高周期のスズ上に水酸基を３つ有するトリオール **1a** の合成に初めて成功した。トリオールは、シリカゲル様の新規な触媒反応場や機能性材料として注目されている、高周期 14 族元素− 酸素結合が三次元的に展開されたナノスケールのかご状化合物の合成中間体として考えられている化学種である。そこで、この化学種の反応を制御することができれば、高周期 14 族元素− 酸素結合が高度に連結したナノかご状化合物の精密な構造制御が可能になると考えた。

本研究では、このトリオールから高度に構造制御された高周期 14 族元素− 酸素結合を有する高分子を合成するための基礎研究として、このトリオールの構造を明らかにし、トリオールが脱水縮合したトリオキサビシクロ[1. 1. 1]ペンタン類縁体 **2** の合成を検討した。さらに酸素の換わりに同族で高周期の硫黄を導入した類縁体の合成も検討した。



1a



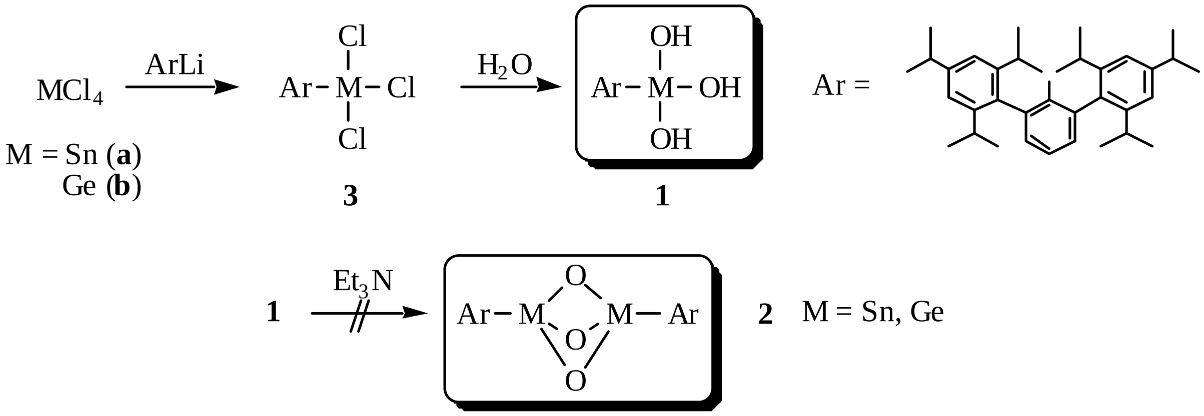
2

２．結果と考察

<u>(a) かさ高い置換基により安定化された高周期 14 族元素トリオール **1** の合成、構造、反応</u>

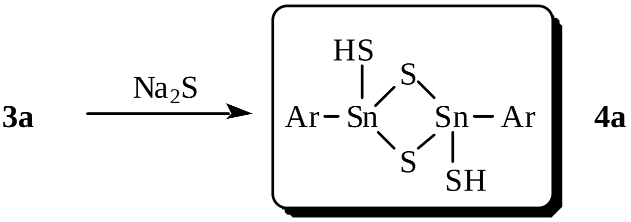
ゲルマニウム上にかさ高い置換基を有するトリハライド **3a** の加水分解により、初めてのゲルマントリオール **1b** の合成に成功した。**1** のX線構造解析を行ったところ、スズ、ゲルマニウムいずれの場合にも結晶中で３つの水酸基は十分な立体保護を受け、分子内水素結合を形成していなかった。一方、溶液中での各種 NMR は複雑であったことから、溶液中では分子間の相互作用があることが示唆される。現在、ベルギーの研究者との共同研究により、

固体 NMR の測定を検討中である。続いて、**1** の脱水縮合による二量化を検討したが、期待した **2** は得られなかった。**1** の置換基のかさが大きすぎたと考えられる。

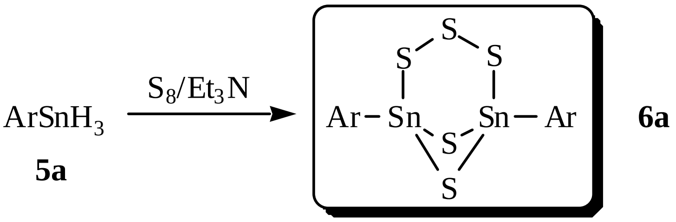


(b) <u>スズ− 硫黄結合を有するケージ型化合物の合成と構造</u>

1 の脱水縮合による二量化が進行しなかったので、より結合の長いスズ− 硫黄結合を持つ化合物ならば同様の骨格を形成できると考えた。そこで、トリクロロスタンナン **3a** に Na_2S を作用させたところ、スズ− 硫黄− スズ結合からなる３本目の橋がかからなかった構造であるメルカプト基を有する 1,3,2,4-ジチアジスタンネタン **4a** が得られた。



そこで、トリヒドロスタンナン **5a** と硫黄の反応を行ったところ、初めての骨格を有するケージ化合物 **6a** の合成に成功した。そのX線構造解析により、橋頭位のスズ− スズ非結合距離は約 3.1 Å と通常のスズ− スズ単結合よりも長く、意味ある相互作用はないことが明らかとなった。



現在、**6a** の脱硫反応による **2** の酸素が硫黄に置き換わった化合物の合成、及びセレン類縁体の系について検討中である。

３．まとめ

スズ及びゲルマニウムのトリオールの合成に初めて成功し、結晶中で単量体として存在、溶液中では何らかの分子間相互作用が存在することを明らかにした。

トリオールの脱水縮合には成功していないものの、硫黄類縁体であるケージ化合物の合成に初めて成功した。

今後は置換基のかさ高さを調節し、合成したトリオールの分子間反応が進行するような系を見つけ、トリオキサビシクロ[1. 1. 1]ペンタン骨格が積層する高分子への展開を目指したい。

４．発表論文リスト

(1) "Formation of the Dianion and the Dimer of 9,10-Distannaanthracene", M. Saito, N. Henzan and M. Yoshioka, *Chem. Lett.*, 1018-1019 (2005).

(2) "Synthesis and Structures of Bi(1,1-stannole)s", M. Saito, R. Haga and M. Yoshioka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3750-3755 (2005).

(3) "Silyl Migration in the Photochemical Reaction of 2-Trimethylsilylmethylphenylketones", M. Saito, A. Saito, Y. Ishikawa and M. Yoshioka, *Org. Lett.*, **7**, 3139-3141 (2005).

(4) "The Aromaticity of the Stannole Dianion", M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura and S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6553-6556 (2005).

(5) "The Anions and Dianions of Group 14 Metalloles", M. Saito and M. Yoshioka, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 765-780 (2005).