

高周期14族元素を有するトリカルコゲナビシクロ[1.1.1]ペンタンの合成と高周期14族元素間非結合性相互作用の解明

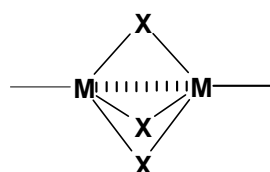
Synthesis of trichalcogenabicyclo[1.1.1]pentane having heavier group 14 atoms and investigation on non-bonding interaction between the heavier group 14 atoms

プロジェクト代表者：氏名 齋藤 雅一（理工学研究科物質科学部門・准教授）

Masaichi Saito (Associate Professor, Graduate School of Science and Engineering)

1. 序論

トリカルコゲナビシクロ[1.1.1]ペンタン**1-3**は高歪み化合物であるプロペランの類縁体として興味を持たれ、既に高周期14族元素と酸素の組み合わせのトリオキサビシクロ[1.1.1]ペンタン**1**では、理論計算により、高周期14族元素間の非結合距離が対応する単結合よりもかなり短く、三重結合長の理論値に近いことが指摘されている。中心の高周期14族元素は既に結合を4本有するにも関わらず、単結合よりも短い非結合距離が存在することは結合の本質にも関わる極めて難解な事象であり、その性質を解明することは結合とは何かという基本的な命題を解決する重要な課題となりうる。また、硫黄**2**及びセレン類縁体**3**においても、酸素の系ほどの長さではないものの、単結合長に近い非結合距離が予測されている。しかし、理論計算の報告があったから約20年が経過した現在、ケイ素及びゲルマニウムの系に関しては多くの研究がなされているものの、さらに高周期のスズの系に関する研究は全く報告されていない。そこで本研究では、トリカルコゲナビシクロ[1.1.1]ペンタンのスズ類縁体**1c-3c**を合成し、スズ-スズ間の非結合相互作用の解明を目的とした。



- 1: X=O; M=Si (a), Ge (b), Sn(c)
2: X=S; M=Si (a), Ge (b), Sn(c)
3: X=Se; M=Si (a), Ge (b), Sn(c)

2. 結果と考察

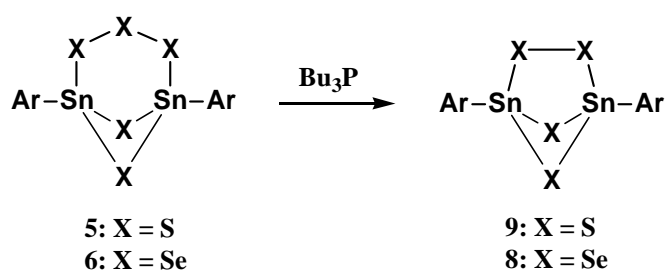
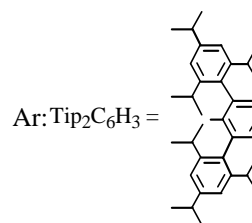
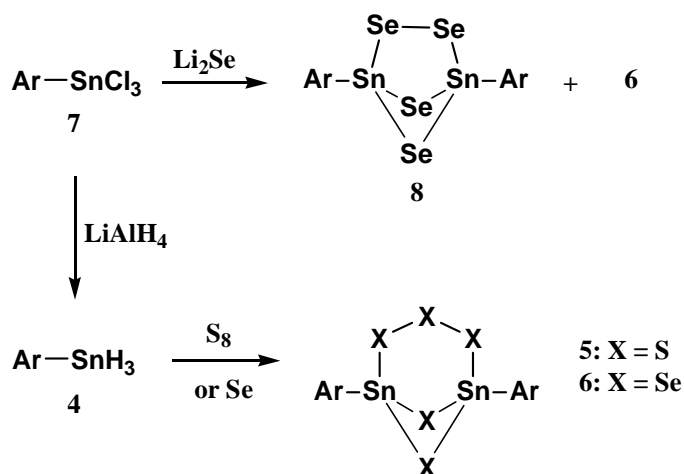
(a) ポリカルコゲナジスタンナビシクロ[k.l.m]アルカンの合成

トリオキサビシクロ[1.1.1]ペンタン**1**の合成を目指す本研究の一環として、酸素を同族で高周期の硫黄及びセレンに換えた化合物の合成研究に着手した。既に報告している TipC₆H₃ 基を有するトリヒドロスタンナン**4**と単体硫黄との反応により、初めてのペンタチアジスタンナビシクロ[3.1.1]ヘプタン**5**の合成法に倣い、トリヒドロスタンナン**4**とセレンの反応を検討したところ、初めてのペンタセレナジスタンナビシクロ[3.1.1]ヘプタン**6**の合成に成功した。

続いて、TipC₆H₃ 基を有するトリクロロスタンナン**7**とセレン化リチウムの反応を行ったところ、ペンタセレナジスタンナビシクロ[3.1.1]ヘプタン**6**と共に、テトラセレナジスタンナビシクロ[2.1.1]ヘキササン**8**の合成に成功した。

得られたかご状化合物の脱カルコゲン反応により、トリカルコゲナジスタンナビシクロ[1.1.1]ペンタンの合成が可能になると考え、次に、ペンタカルコゲナ体**5**、**6**とリン試剤との反応を検討した。ペンタチア体**5**とトリフェニルホスフィンとの反応は進行しなかったが、トリブチルホスフィンとの反応では、テトラチアジスタンナビシクロ[2.1.1]ヘキササン**9**を得ることに初めて成功した。また、セレンの系でも同様に、テトラセレナジスタンナビシクロ[2.1.1]ヘキササン**8**を得た。

さらなる脱カルコゲンによるトリカルコゲナジスタナビスクロ[1.1.1]ペンタンの合成を目指し、かご状ポリカルコゲニド **5-6** と過剰量のトリブチルホスフィンとの反応を検討したが、反応は複雑となった。



(b) ポリカルコゲナジスタナビスクロ[k.l.m]アルカンの構造

得られたかご状ポリカルコゲニド **5-6**、**8-9** 全ての X 線構造解析に成功し、そのいずれの場合でも、橋頭位のスズ-スズ非結合距離が、対応する単結合に比べて長いことがわかった。但し、カルコゲン原子の数が5つから4つに減ると、橋頭位のスズ-スズ非結合距離は明らかに短くなることがわかった。

3. まとめと展望

種々のかご状骨格を有するポリカルコゲナジスタナビスクロ[k.l.m]アルカンの合成に初めて成功し、X線構造解析によりその分子構造を明らかにした。カルコゲン原子の数が5つから4つに減ると、橋頭位のスズ-スズ非結合距離は明らかに短くなることがわかったが、意味ある相互作用が発現する程の近さではなかった。今後、結合とは何かという根本的な命題を考える上で重要な化合物となり得るトリカルコゲナジスタナビスクロ[1.1.1]ペンタンを達成するためには、テトラカルコゲナジスタナビスクロ[2.1.1]ヘキサシクロ **8-9** と様々なリン試剤との反応や光反応を検討する必要があると考えている。

4. 発表論文リスト

1. "Reversible Redox Behavior Between Stannole Dianion and Bistannole-1,2-dianion", R. Haga, M. Saito, and M. Yoshioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4934-4935 (2006).
2. "Synthesis of Stannaindenyl Anions and a Dianion", M. Saito, M. Shimosawa, M. Yoshioka, K. Ishimura and S. Nagase, *Organometallics*, **25**, 2967-2971 (2006).
3. "Synthesis and Characterization of Dimetallostannafluorenes", M. Saito, M. Shimosawa, M. Yoshioka, K. Ishimura and S. Nagase, *Chem. Lett.*, **35**, 940-941 (2006).

4. "Reduction of Phenyl Silyl Acetylene with Lithium: Unexpected Formation of a Dilithium Dibenzopentalenide", M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, and M. Yoshioka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1504-1507 (2007). (Selected as the Inside Cover)
5. "Synthesis and Reactions of Stannole Anions", R. Haga, M. Saito and M. Yoshioka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1297-1306 (2007).
6. "Synthesis and Structures of Polychalcogenadistannabicyclo[k.l.m]alkanes", M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima and M. Ikeda, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2729-2735 (2007).