

高周期 1 4 族 - 1 6 族元素二重結合化合物の新規な発生法の開発とその光化学

New method for the generation of double-bond compounds between heavier group 14 and 16 elements and their photochemistry

研究代表者 埼玉大学理学部基礎化学科 助手 斎藤 雅一
Research Associate, Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University
Masaichi SAITO

New method for the generation of double-bond compounds between heavier group 14 and 16 elements was investigated. Irradiation of 1,3,5,2,4,6-trichalcogenatrastannins did not give any photoproducts, whereas that of 1,3,5,2,4,6-trichalcogenatrastannins in the presence of cyclotrisiloxane gave complex mixture. Next, the reactions of 1,3,5,2,4,6-trichalcogenatrastannins with some 1,3-dipoles were investigated to expect the preparation of tin-containing heterocyclic compounds. Although the reaction of 1,3,5,2,4,6-trichalcogenatrastannins with nitrones or azidemesitylene did not give any identifiable cycloadducts, the reaction of 1,3,5,2,4,6-trithiatrastannin with nitrile oxide afforded 1,3,5,2-oxathiazastannole quantitatively. On the contrary, the reaction of 1,3,5,2,4,6-triselenatrastannin with nitrile oxide gave the equilibrium mixture between the corresponding cycloadduct and the starting material in a ratio of 1 : 3 in solution at room temperature.

1. 研究目的

カルボニル基はその分極構造に起因する魅力的な多様性を持つため古くからよく研究されており、有機化学の中で大きな体系を持つ重要な官能基の一つとなっている。その反応は炭素上での求電子付加反応に代表される基底状態の反応のみならず、Norrisch Type IやType II反応に代表される励起状態の光反応¹⁾にまで多岐にわたっている。しかしその高周期類縁体である高周期 1 4 族 - 1 6 族元素二重結合化合物に関しては、カルボニル化合物との対比からどのような体系を持つか興味深いにも関わらず、これまでほとんど研究がなされてこなかった。その理由は、第 3 周期以降の元素を含む二重結合化合物は炭素の系と比較すると、 σ 結合にくらべ π 結合がかなり弱いために安定には存在し得ないと考えられてきたためである。しかし 1981年に、安定なケイ素-ケイ素²⁾、ケイ素-炭素³⁾、リン-リン⁴⁾二重結合化合物が立体保護を利用してその多量化を防ぐことにより合成単離されてから一気にこの分野の研究が活

発になり、今日では数多くの高周期元素の二重結合化合物が安定に合成されるようになった。ところが高周期 1 4 族 - 1 6 族元素二重結合化合物は 1 6 族元素上に立体保護基を導入できないことから合成がきわめて困難であるためその研究は大幅に立ち後れていたが、最近になってようやくケイ素⁵⁾、ゲルマニウム - 1 6 族元素二重結合化合物⁶⁾、及び筆者らによってスズ - 1 6 族元素二重結合化合物⁷⁾が安定に合成された。

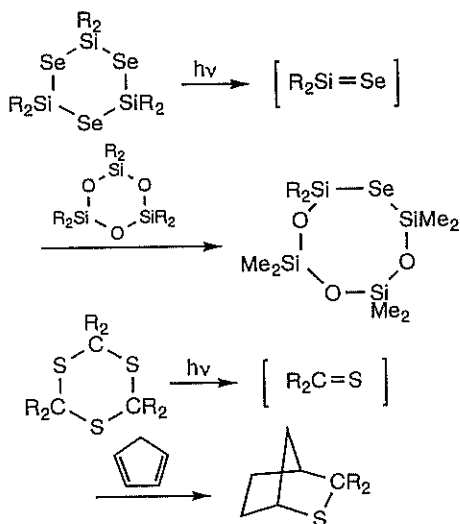
ここでようやくカルボニルの高周期類縁体としての高周期 1 4 族 - 1 6 族元素二重結合化合物の研究ができるようになったわけであるが、安定に合成できたといっても空気中では全く不安定であり、さらに特殊なかさ高い置換基が導入されているために、カルボニルとの対比で重要な光化学的性質の研究には不向きな系であった。そこで本研究では、高周期 1 4 族 - 1 6 族元素二重結合化合物では全く未知である光化学的挙動を研究するために 1 4 族元素上に

単純な置換基が導入された16族元素を含む前駆体を合成し、その光反応による新規な高周期14族-16族元素二重結合化合物の発生法の開発を目的とした。さらに光反応で発生させたこれらの化学種の光化学的挙動を調べることにより、14族-16族元素二重結合を光化学の面から統一的に考えることを目指して研究を行った。高周期14族としては比較的研究例の多いケイ素、ゲルマニウムよりもさらに炭素から離れた研究例の極めて少ないスズに注目し、研究を展開することにした。

2. 研究経過

2. 1. 方法

これまでに光反応による14族-16族二重結合化学種発生のための前駆体として比較的良好に研究されているのは、1,3,5-トリカルコゲナン誘導体である。例えば、下に示したような炭素-硫黄⁸⁾、ケイ素-セレン⁹⁾の系では、捕捉剤共存下での照射で付加環化反応生成物が得られることより中間に炭素-硫黄、及びケイ素-セレン二重結合化学種が生成していることを確認している。

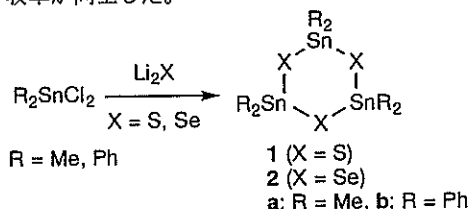


そこで本研究では、光反応によるスズ-16族元素二重結合化学種発生の前駆体として1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスタニン考えた。

2. 2. 結果と考察

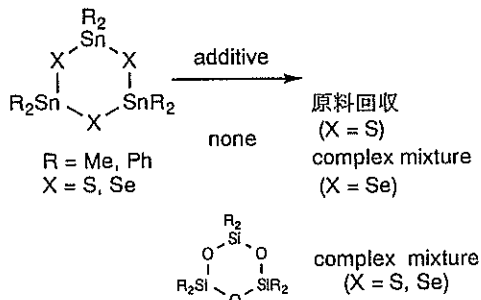
(1) 1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスタニンの合成

1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスタニンは既知物質で、対応するジクロロスタニンとカルコゲン化ナトリウムから合成されているが、今回カルコゲン化剤としてカルコゲン化リチウムを用いたところ、若干収率が向上した。



(2) 1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスタニンの光反応

まずスズ-硫黄の系について検討した。1,3,5,2,4,6-トリチアトリスタニン1にヘキサン中室温で長時間低圧水銀灯により照射したが、スズ上の置換基がメチル、フェニルのいずれの場合にも原料回収であった。そこでこの結果が全くの未反応を意味するのか、または反応の中間にスズ-硫黄二重結合化合物、スタナンチオンのような化学種が発生しているのかどうかを調べるために捕捉剤としてシクロトリシロキサンを共存させて照射したところ、反応は複雑となり生成物の同定には至らなかった。このことは反応の中間に生成するスタナンチオンがシクロトリシロキサンによって捕捉されるものの、その捕捉生成物は照射条件下では不安定で複雑に分解したためであると考えられる。一方、捕捉剤がないときには、トリチアトリスタニン1は分解してスタナンチオンが発生するもののすぐに三量化して原料に戻るため、原料が回収され見かけ上未反応であったと考えている。一方、捕捉剤として2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを共存させた場合には原料が回収されたことから、反応の中間にラジカル、若しくは三重項化学種が関与している可能性がある。

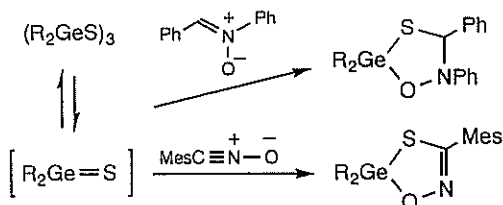


次にスズ-セレンの系についても同様な検討をした。1,3,5,2,4,6-トリセリナトリスチタンニ 2 に低圧及び高圧水銀灯で光照射したが、捕捉剤のあるなしに関わらず反応は複雑となった。

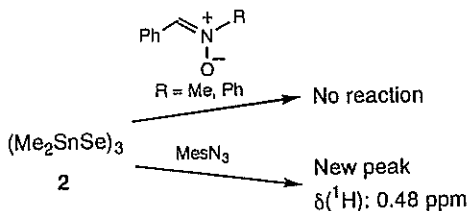
このように1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスチタンニの反応ではスズ-16族二重結合化合物の発生は示唆されるものの確認することが困難だったので、次に1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスチタンニを新しい反応でスズを含む複素環に導き、その複素環の反応によるスズ-16族二重結合化合物の発生について検討することにした。

(3) 1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスチタンニと1,3-双極子との反応

1,3,5-トリカルコゲナンの高周期類縁体の中ではこれまでにゲルマニウムの系が比較的良好に研究されており、1,3-双極子との反応によりゲルマニウムを含む複素環に誘導されている¹⁰⁾。

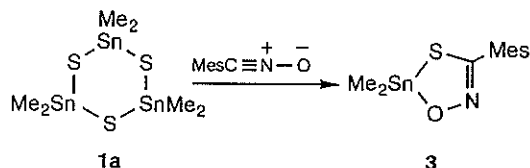


そこでまず1,3-双極子としてニトロンと $2a$ との反応を検討したが、反応は全く進行しなかった。次にアジドメチレンとの反応を検討したところ、 1H NMRにおいて新しいピークを0.48ppmに観測したが、現在までのところ、同定には至っていない。

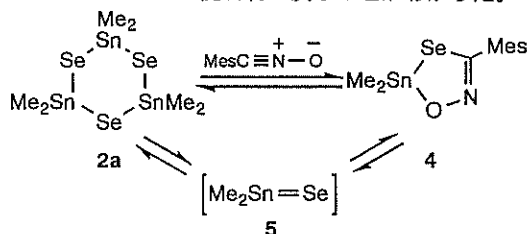


次に1,3-双極子としてより反応性が高いニトリルオキシドとの反応について検討した。2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基を有するニトリルオキシドと $1a$ を反応させたところ、反応は定量的に進行し、付加環化生成物が得られた。各種スペクトル、元素分析、ゲルマニウムの系との類推により、得られた付加体は

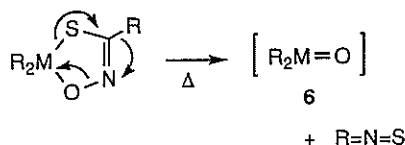
1,3,5,2-オキサチアザスタンノール $3^{11)}$ であると同定した。



一方、 $2a$ と2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基を有するニトリルオキシドの反応においては、溶液中室温で生成物と原料 $2a$ の1:3の混合物が得られることがわかった。この生成物は 3 とのスペクトルの類似性から1,3,5,2-オキサセリナザスタンノール $4^{12)}$ であると同定した。興味深いことに、この混合物を $60^\circ C$ に加熱したところ、付加体 4 は消失して原料 $2a$ とニトリルオキシドのみになり、また室温まで冷却すると先程と同様な1:3の混合物に戻るということがわかった。



付加体 4 が多量化して $2a$ に戻ることは考えにくいことから、この平衡過程には通常では極低温でしか安定には存在し得ないジメチルスタンナンセロン 5 が発生していることが示唆される。これまでに知られている1,3,5,2-オキサチアザメタランノールの熱分解では、炭素上の置換基の窒素上への転位とともに環開裂してイソチオシアナートとメタラン 6 が生成するが、今回の結果はこの分解過程とは全く違った経路である。



現在 4 のX線構造解析による構造の確定、及び 4 から発生するスタンナンセロン 5 の光反応性の検討を行っている。

(4) まとめ

1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスチタンニの光反応では、スズ-16族元素二重結合化合物の発生が

示唆される結果を得たが、生成物の同定が難しく、
確証を得るには至っていない。1,3,5,2,4,6-トリカル
コゲナトリスタンニンとニトリルオキシドとの反応
では、対応する付加環化生成物が得られた。この
うちセレンの系では、ジメチルスタンナンセロンの生
成を示唆する通常と違った分解経路を示した。

参考文献と注

- 1) 最近の当研究室の報告: (a) Saito, M.; Kamei, Y.; Kuribara, K.; Yoshioka, M.; Hasegawa, T., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9013. (b) Yoshioka, M.; Sakuma, Y.; Saito, M. *J. Org. Chem.* in press.
- 2) West, R.; Fink, M. J.; Michl, J. *Science*, **1981**, *214*, 1343.
- 3) Brook, A. G.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Gutekunst, G.; Kallury, R. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- 4) Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- 5) (a) Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Nagase, S.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578. (b) Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S.; Goto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11096.
- 6) (a) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Manmaru, K.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855. (b) Matsumoto, T.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2316. (c) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2337. (d) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- 7) (a) Matsushashi, Y.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1993**, *12*, 2573. (b) Tokitoh, N.; Saito, M.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065. (c) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 43. (d) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 4531. (e) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11124.
- 8) (a) Sugiyama, N.; Yoshioka, M.; Aoyama, H.; Nishio, T. *Chem. Commun.* **1971**, 1063. (b) Nishio, T.; Yoshioka, M.; Aoyama, H.; Sugiyama, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 2253.
- 9) (a) Thompson, D. P.; Boudjouk, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1466. (b) Boudjouk, P.; Bahr, S.

R.; Thompson, D. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 778.

1 0) Lavayssière, H.; Satgé, J.; Barrau, J.; Traore, M. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 335.

1 1) 3: mp 206-208 °C(benzene). ¹H NMR(C₆D₆, 400 MHz) δ 0.92(s, 6H), 1.32(s, 9H), 1.61(s, 18H), 7.66(s, 2H); ¹³C NMR(C₆D₆, 100 MHz) δ 6.05(q), 31.47(q), 33.96(q), 35.03(s), 38.80(s), 123.69(d), 132.10(s), 148.49(s), 150.10(s), 161.46(s). Anal. Calcd for C₂₁H₃₅NOSSn: C, 53.86; H, 7.53; N, 2.99. Found: C, 54.10; H, 7.64; N, 2.88.

1 2) 4: mp 160 °C(toluene). ¹H NMR(C₆D₆, 400 MHz) δ 1.07(s, 6H), 1.32(s, 9H), 1.62(s, 18H), 7.65(s, 2H). Anal. Calcd for C₂₁H₃₅NOSeSn: C, 48.96; H, 6.85; N, 2.72. Found: C, 48.34; H, 6.75; N, 2.63.

3. 研究成果

容易に合成できる1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリス
タンニンの新しい反応により、スズを含む複素環
に誘導できることを示した。またこの複素環の分解
反応でスズ-16族元素二重結合化合物を発生させ
ることができる可能性を提示した。

4. 今後の課題と発展

1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスタンニンの光反
応が複雑になったのはスズを含む結合が弱く、生成
物が反応条件下では不安定であったことによる。そ
こで、低温での光反応を検討する必要がある。また
ニトリルオキシドとの反応については生成物の構造
のX線構造解析による確定が必要である。

今後、1,3,5,2,4,6-トリカルコゲナトリスタンニン
とさらに高反応性のチオスルフィンのような1,3-双極
子との反応によって様々なスズを含む複素環に導く
ことが可能になると思われる。その複素環の分解反
応によって、16族元素との二重結合化合物に留ま
らず様々なスズを含む活性種を発生させることが可
能になると考えられ、炭素活性種の化学をスズにま
で演繹した新しい化学のまとめ方を見つけていきた
い。

5. 発表論文リスト

Novel Reactions of 1,3,5,2,4,6-Trichalcogenatristannins
with 1,3-Dipoles: Easy Access to Tin-containing
Heterocycles. Saito, M.; Nakano, S.; Yoshioka, M. (投
稿準備中)