

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350015

研究課題名（和文）高周期14族元素トリアニオン種を用いた三重結合化合物の合成と  
その高分子化への展開

研究課題名（英文）Synthesis of Triple-bonded Compounds Derived from Trianion Species  
of Heavier Group 14 Elements and their Application to Polymers

研究代表者

齋藤 雅一 (SAITO MASAICHI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

研究成果の概要（和文）：トリアニオン種の合成を目指し、トリテルロシラン、トリシリルシランさらにはトリシリルゲルマンのトランスメタル化を検討したところ、リチオ化は一段階で止まり、対応するモノリチオ体が生成した。トリシリルスタannanのトランスメタル化反応を再検討したところモノリチオ体が生成したが、驚くべきことにこれはトリアニオン等価体として反応することがわかった。リチオゲルマンから合成したゲルミルジクロロホスフィンを用いて、ホスファゲルマビニリデンの二量体が得られた。これまでに例のないゲルマニウム-リン三重結合化合物が生成したことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Transmetalation reactions of tritellurosilane, trisilylsilane and trisilylgermane afforded the corresponding monolithio species. Reinvestigation on the transmetalation reaction of trisilylstannane provided lithiostannane, which surprisingly reacted as a trianion equivalent. Germlydichlorophosphine derived from lithiogermane reacted with potassium *t*-butoxide to afford phosphagermavinylidene dimer, suggesting that formation of an intermediary germanium-phosphorus triple-bonded compound.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：トリアニオン・リチオ体・高周期14族元素・異核三重結合化合物

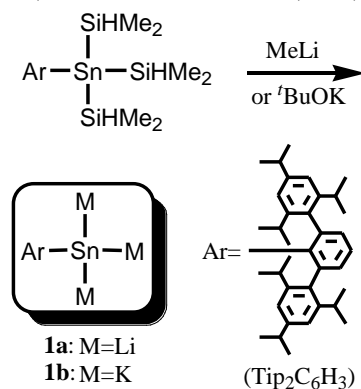
## 1. 研究開始当初の背景

1981年のWestらによるケイ素-ケイ素、吉藤らによるリン-リン二重結合化合物の合成・単離を皮切りに、従来安定な化合物としては存在し得ないと思われていた第3周期以降の元素同士の二重結合化合物が次々と合成され、炭素二重結合化合物の世界ではあり得ないような興味深い構造や物性が明らか

になっている。最近では、ジリチオシランやジリチオゲルマンに代表される高周期14族元素ジアニオン等価体(Sekiguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10231 (1999); *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1598 (2002); Tokitoh, *et al.*, *Chem. Lett.*, **28**, 931 (1999)など)を用いて数々の異核二重結合化合物が合成され、二重結合化合物の化学が飛躍的に発展した。

今日、次なる興味は高周期元素同士の三重結合化合物の合成へと移りつつある。このような研究の流れの中、最近、高周期 14 族元素同士の三重結合化合物が安定な化合物として合成・単離された(Power *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5930 (2002); *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1785 (2002); Sekiguchi *et al.*, *Science*, **305**, 1755 (2004); Tokitoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1023 (2006)など)。しかし、その合成法は対応する二価化学種の還元やハロメタランの還元に限られているため、高周期 14 族元素を含む三重結合化合物の合成例は依然として少ない。このような三重結合化合物は化学結合に関する新しい知見をもたらす重要な化合物であり、さらにその高分子はドーピングせずとも電気伝導性を示す可能性がある、などの潜在的に興味深い構造や物性を秘めているにも関わらず、その化学は発展していない。

研究代表者はこのような興味深い化学種の化学を進展させるには、これまでに全くない新しい概念の化学種である高周期 14 族元素トリアニオン若しくはトリアニオン等価体の化学の創成が必要であると考えて研究に着手し、ごく最近、室温で安定な初めてのトリアニオン等価体となるトリリチオスタンナン **1a** 及びトリポタシオスタンナン **1b** が発生していると考えられる反応を発見し、理論計算により、その構造を本研究で連携研究者として参画している永瀬教授と共に明らかにした(*Chem. Commun.*, 6495 (2008).)。



## 2. 研究の目的

高周期 14 族元素トリアニオン種が荒唐無稽な概念の化学種ではなく、十分に安定な化合物として存在し得る化学種であると判断できたので、この概念をほかの 14 族元素の系にも応用できると考えた。そこで、まず、安定なケイ素及びゲルマニウムのトリアニオン等価体となり得るトリリチオ体またはトリポタシオ体を合成することを目的とした。さらに、既に研究代表者が合成に成功しているスズのトリアニオン等価体 **1** 及びここで得られるケイ素及びゲルマニウムのトリアニオン等価体を用いて、高周期 14 族元素

を含む様々な安定な三重結合化合物を合成することを目指す。14 族元素トリハライドや 15 族トリハライドとの反応により、従来法では合成が困難だったこれまでに例のない高周期 14 族元素を含む異核三重結合化合物の合成を目指す。合成した三重結合化合物も特異な電子状態に基づく特異な構造を有していると考えられる。これを実験と理論計算を併せ用いて明らかにし、典型元素の多重結合を統合的に理解する考え方を提示することを目指す。

さらに、トリリチオスタンナン **1a** 及びトリポタシオスタンナン **1b** の合成に用いた Tip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 基よりもかさの小さな置換基を有する高周期 14 族元素トリアニオン等価体を合成し、これを用いて三重結合化合物を合成する。このようなかさの小さな置換基を有する反応性が高い三重結合化合物は容易に多量化すると考えられる。そのような多量体はドーピングせずとも電気伝導性を示す有機高分子になる可能性があるため、電気的な性質を中心に光学的な特性も含めた様々な物性を調べ、高周期 14 族元素を構成単位とした斬新な機能性物質としての可能性を探る。

## 3. 研究の方法

(1) トリテルロシランやトリシリルシランを合成し、そのトランスメタル化反応により、ケイ素のモノリチオ、ジリチオ、トリリチオ体の発生が可能になるのかを調べる。

(2) 同様な手法をゲルマニウムの系にも適用し、ゲルマニウムのモノリチオ、ジリチオ、トリリチオ体の発生が可能になるのかを調べる。

(3) 得られたアニオン等価体を用いて、高周期 14 族元素を含む異核三重結合化合物の合成を検討する。

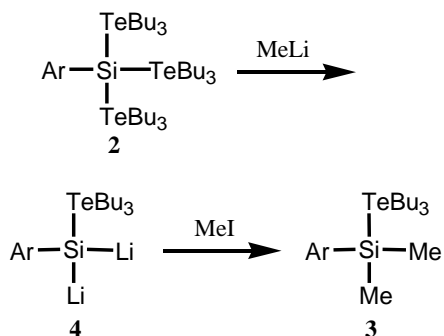
## 4. 研究成果

### (1) トリテルロシランのトランスメタル化反応によるトリリチオシラン発生を試み

炭素-テルル結合のトランスメタル化反応は極めて速いことが知られている。一方、スズの系と同様にケイ素上に 3 つのシリル基を導入してトランスメタル化を行うことも可能であろうが、分極の小さいケイ素-ケイ素結合よりも異核結合の方が反応性が高いと考えられる。そこで、かさ高い *m*-テルフェニル型置換基である 2,6-ビス(2,4,6-トリイソプロピルフェニル)フェニル基(以下 TipC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 基と略す)と 3 つのトリブチルテルロ基を有する新規なトリテルロシラン **2** を合成し、そのトランスメタル化を検討した。

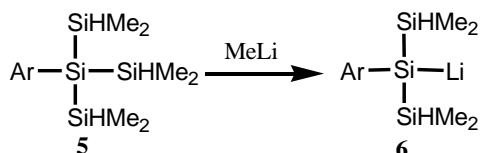
このトリテルロシラン **2** に過剰量のメチルリチウムを作用させ、その反応溶液をヨウ化メチル等の求電子試剤で処理したところ、反応は複雑で、ジリチオシランに由来する捕

捉生成物 **3** を確認することができたが、トリリチオシランに由来する捕捉生成物を確認するには至らなかった。従って、トリテロシラン **2** とメチルリチウムの反応では、ジリチオシラン **4** までは発生するものの、トリリチオシランは発生しないことがわかった。



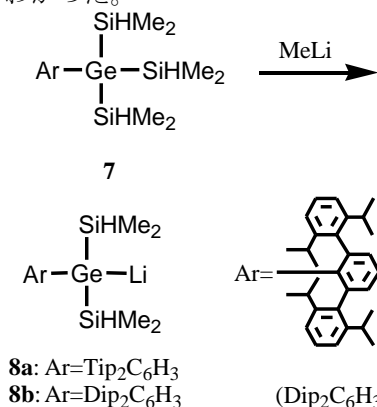
### (2) トリシリルシランのトランスメタル化反応によるトリリチオシラン発生を試み

そこでスズの系で用いているトリシリル体に着目し、トリシリルシラン **5** のトランスメタル化反応を検討したところ、リチオ化は一段階で止まり、リチオシラン **6** が生成することがわかった。



### (3) トリシリルゲルマンのトランスメタル化反応によるトリリチオゲルマン発生を試み

トリシリルゲルマン **7** を新規に合成し、そのトランスメタル化反応を検討したところ、いずれの置換基の場合でもリチオ化は一段階で止まり、リチオゲルマン **8** が生成することがわかった。

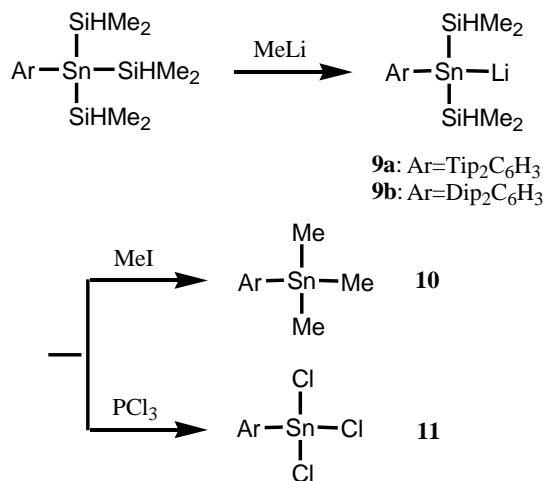


### (4) トリシリルスタナンンのトランスメタル化反応の再検討及びリチオスタナンンの異常な反応性の発見

ケイ素とゲルマニウムのいずれの場合においても、リチオ化は一段階で止まったことから、トリシリルスタナンンのトランスメタル

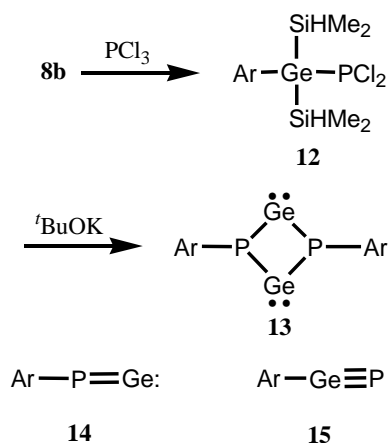
化反応だけが三段階まで進行するという事実を再検討する必要があると考えた。

そこで、トリシリルスタナンにメチルリチウムを作用させ、得られた反応混合物を再結晶してX線構造解析したところ、生成しているのはトリリチオスタナン **1a** ではなく、リチオスタナン **9** であることが明らかになった。しかも、リチオスタナン **9** はヨウ化メチルや三塩化リンと反応し、あたかもトリリチオスタナンであるかのように、いずれの場合も三置換体 **10**、**11** を与えることがわかった。アニオン種のこのような反応性は全く予期できるものではなく、そのために既報ではトリリチオスタナンが発生していると解釈してしまった、と考えられる。このリチオスタナンとトリクロロスタナンとの反応ではスズースズ三重結合化合物 (Power *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5930 (2002)) の生成が示唆されていることから、このアニオン種はトリアニオン等価体として反応する奇妙な化学種であることが明らかになった。

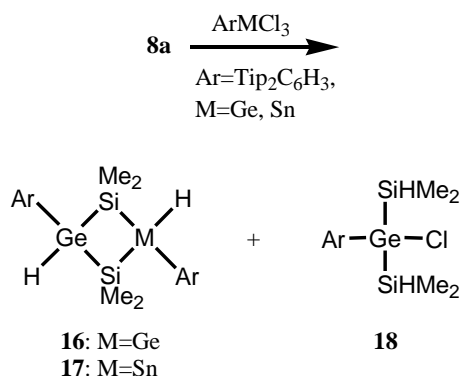


### (5) リチオゲルマンを用いた異核三重結合化合物合成の試み

リチオゲルマン **8** を単離することに成功したので、**8b** と三塩化リンとの反応を検討したところ、リチオスタナン **9** とは異なり、期待通りの付加体 **12** が得られた。次に、得られたゲルミルジクロロホスフィン **12** と *t*-ブトキシカリウムの反応を検討したところ、ゲルマニウム上のアール基がリン上に転位し、四員環化合物 **13** (Power *et al.*, *Inorg. Chem.*, **49**, 8481 (2010)) が得られた。この化合物は、ゲルマニウムーリン二重結合をもちながらゲルマニウムが二価状態であるホスファゲルマビニリデン **14** が二量化して生成したと考えられる。そのホスファゲルマビニリデン **14** は、ゲルマニウムーリン三重結合化合物 **15** が異性化して生成すると考えられるので、本反応は、これまでに例のないゲルマニウムーリン三重結合化合物を合成するための優れた方法であることが示唆された。



一方、トリクロロゲルマンとの反応では、期待していたゲルマニウム-ゲルマニウム結合形成反応は進行せず、予期しない四員環化合物 **16** が生成した。同様に、トリクロロスタナンを用いても、期待していたゲルマニウム-スズ結合形成反応は進行せず、予期しない四員環化合物 **17** が生成した。いずれの場合も、クロロジシリルゲルマン **18** が副生していることから、リチオゲルマンがトリクロロ体に対してクロロフィリックな反応を起こしてから反応が進行していると考えられるが、詳細を明らかにするまでには至らなかった。



#### (6) リチオスタナンとかさの小さいトリクロロスタナンの反応

リチオスタナン **9** がトリアニオン等価体として反応する奇妙な化学種であることがわかったので、これとかさの小さなトリクロロスタナンとの反応による不安定なスズ-スズ三重結合化合物の発生を検討したところ、反応は複雑となり、生成物を同定することはできなかった。

#### (7) 関連する成果

##### ① ジリチオスタノールとジリチウムジベンゾペンタレニド

関連するポリアニオン等価体の研究として、ジリチオスタノールとジリチウムジベンゾペンタレニドの研究も並行して行っている。ジリチオスタノールの酸化反応によ

り、リチウムがスズ-スズ結合を介した二つのスタンノール環にサンドウィッチされた珍しい構造をもつリトセンの合成に成功した。ジベンゾペンタレンをカリウムにより還元したところ、アニオンラジカルのカリウム塩の合成・単離にも初めて成功した。このうち、ジベンゾペンタレンのアニオンラジカルのカリウム塩に関する論文は *Chem. Asian J.* 誌の Inside Cover に選定された。

##### ② 高周期 14 族元素トリオール化学

トリリチオ体と同様な三官能性化学種として関連の深いトリオールの研究も行った。

かさ高い  $\text{Tip}_2\text{C}_6\text{H}_3$  基及び  $\text{Dip}_2\text{C}_6\text{H}_3$  基を用いて、ゲルマニウム及びスズのトリオールを安定な化合物として合成・単離することに初めて成功した。また、比較のためにケイ素のトリオールも合成し、反応性を比較したところ、スズのトリオールだけがシリコングリースと反応するという、極めて特異な反応性を示すことがわかった。

#### (8) 得られた成果の国内外の位置づけとインパクト及び今後の展望

当初の目的であったトリリチオ体の合成には至らなかったが、これまでの研究結果を精査することにより、いずれの高周期 14 族元素の場合も、発生している化学種がモノリチオ体であることを明らかにした。このうち、リチオスタナンは、全く予期せぬことに、トリアニオン等価体として働くことを突き止めた。この成果は、第 5 周期のスズの系になると実に奇妙な反応が起こることを知らしめる、国内外を問わず、基礎化学的に重要な知見であると判断できる。

得られたリチオゲルマンを用いて、これまでに例のないゲルマニウム-リン三重結合化合物の発生を示唆する結果を得たことは、ほとんど研究例のない高周期元素異核三重結合化合物の化学に新しい 1 ページを加えることであり、国内外に大きなインパクトを与える成果である。

トリリチオ体を用いなくても、三重結合化合物を発生させる新しい反応が見つかったので、今後、本発想がほかの元素との組み合わせでも適用できるかどうかを調べ、また、導入された置換基のかさが小さいやや不安定な三重結合化合物の発生に応用できるかどうかを調べる必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① M. Saito, Challenge to Expand the Concept of Aromaticity to Tin- and Lead-containing

Carbocyclic Compounds: Synthesis, Structures and Reactions of Dilithiostannoles and Dilithioplumbole, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 627-636 (2012). DOI: 10.1016/j.ccr.2011.10.020 査読あり

② M. Saito, Y. Hashimoto, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase and M. Minoura, Molecular Structure and Electronic State of the Dibenzo[*a,e*]pentalene Anion Radical, *Chem. Asian J.*, **7**, 480-483 (2012). DOI: 10.1002/asia.201100711 査読あり

③ M. Saito, T. Kuwabara, K. Ishimura and S. Nagase, Synthesis of a Novel Lithocene that has Aromatic-like Nature with Non-aromatic Rings, *Chem. Asian J.*, **6**, 2907-2910 (2011). DOI: 10.1002/asia.201100619 査読あり

④ T. Kuwabara and M. Saito, 1,1'-Di-*tert*-butyl-2,2',3,3',4,4',5,5'-octaethyl-1,1'-bistannole, *Acta Crystallogr. E.*, **67**, m949 (2011). DOI: 10.1107/S1600536811022951 査読あり

[学会発表] (計 22 件)

① 江畑裕章、斎藤雅一、かさ高いアリアル基を有するジクロロシリルホスフィンの合成と反応、日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、立命館大学

② 黒川暢昭、斎藤雅一、かさ高いアリアル基を有するゲルマジクロホスフィンの合成と反応、日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、立命館大学

③ Lucian C. Pop、斎藤雅一、Synthesis and Structure of Lithiostannane Bearing a Bulky Ligand and its Unusual Reactivity、日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、立命館大学

④ 斎藤雅一、Tin- and Lead-Containing Aromatic Compounds and Their Transition-metal Complexes、東京大学理学部化学教室第1461回雑誌会セミナー(招待講演)、2013年2月22日、東京大学

⑤ 斎藤雅一、桑原拓也、橋本陽子、田嶋智之、石村和也、永瀬茂、箕浦真生、ジベンゾペンタレンの新しい反応、第39回有機典型元素化学討論会、2012年12月6日、いわて県民情報交流センター

⑥ 斎藤雅一、ジリチオプルンボール及びプルンバシクロペンタジエニリデンの合成、構造及び反応、第3回グリーン元素講演会(招待講演)、2012年11月2日、岡山理科大学

⑦ 斎藤雅一、橋本陽子、中村総夫、田嶋智之、石村和也、永瀬茂、箕浦真生、Reactions of Dibenzopentalene Derived from Bulky Phenylsilylacetylene、4st Asian Silicon Symposium、2012年10月23日、つくば国際会議場

⑧ 黒川暢昭、斎藤雅一、Synthesis, Structure and Reactions of Sterically Congested Lithiogermane、4st Asian Silicon Symposium、

2012年10月22日、つくば国際会議場

⑨ 斎藤雅一、骨格にスズや鉛を含む芳香族化合物の創製と錯体化学への展開、第45回有機金属若手の会(依頼講演)、2012年7月10日、ホテルエバーグリーン富士

⑩ 斎藤雅一、桑原拓也、Guo Jing Dong、永瀬茂、Synthesis and Structures of Stannylene-bridged Ru Complexes from Tetraethyl-dilithiostannole、The 3rd Tsukuba International Mini-symposium on Hybridization between Main Group Element Chemistry and p-Electron Chemistry -ICHAC-10 Pre-symposium in Tsukuba-(招待講演)、2012年5月19日、筑波大学

⑪ 黒川暢昭、斎藤雅一、ゲルマニウム上にかさ高いアリアル基を有するトリシリルゲルマンの合成と反応、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、慶應義塾大学

⑫ 江畑裕章、斎藤雅一、かさ高いアリアル基を有するトリシリルシランの合成とその脱シリル化反応、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、慶應義塾大学

⑬ 斎藤雅一、骨格にスズや鉛を有する新しい共役電子系化合物の合成、構造及び反応、第38回有機典型元素化学討論会(特別講演)、2011年12月7日、石川県立音楽堂邦楽ホール

⑭ 江畑裕章、斎藤雅一、かさ高いアリアル基を有するトリテルロシランのケイ素上でのテルルーリチウム交換反応、第15回ケイ素化学協会シンポジウム、2011年10月21日、シーバル須磨

⑮ 江畑裕章、斎藤雅一、かさ高い置換基を有するアリアルトリテルロシランの合成と反応、日本化学会第5回関東支部大会、2011年8月31日、東京農工大学

[その他]

ホームページ等:

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/English/indexEng.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

斎藤 雅一 (SAITO MASAICHI)  
埼玉大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 80291293

### (2) 連携研究者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)  
京都大学・福井謙一記念研究センター・シニアリサーチフェロー  
研究者番号: 30134901