

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810026

研究課題名(和文)7員環キレート歪みの導入によるキラルな高周期14族元素2価化学種の合成

研究課題名(英文) Synthesis of divalent heavier group 14 element-containing compounds distorted by an axially chiral seven-membered chelate

研究代表者

有井 秀和 (Arii, Hidekazu)

宮崎大学・教育文化学部・准教授

研究者番号：80384733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：孤立電子対と空のp軌道を併せ持つ高周期14族元素2価化学種の構造ならびに反応性に着目し、2,2'-ジアミノピフェニル骨格を利用した7員環キレートの導入による、構造歪みと反応性との関係について検討した。

その結果、ゲルマニウムおよびスズの2価化学種の単離に成功し、その構造を同定した。カルボニル化合物との反応において二つの間で違いがあり、ゲルマニウム2価化学種は[2+2+1]付加環化反応が見られるのに対し、スズではカルボニル化合物の配位のみが観測された。しかし配位したカルボニル化合物はジエンとの間でヘテロDiels-Alder反応が進行し、触媒量のスズ存在下でも進行することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A divalent heavier group 14 element has a Lewis ambiphilic nature with a lone pair and a vacant p-orbital. We have much attention of the structures and the reactivity toward unsaturated compounds, and synthesize the divalent germanium and tin compounds with an axially chiral seven-membered chelate.

The structures of germanium(II) and tin(II) compounds were determined by X-ray diffraction analysis. The reactivity of the tin(II) compound with carbonyl compounds is different from those of germanium one. The germanium(II) compound involved the [2+2+1] cycloaddition with carbonyl compounds such as benzaldehyde. On the other hand, the tin(II) compound catalyzed the hetero Diels-Alder reaction between Danishefsky's diene and benzaldehyde which is activated by the coordination to the tin(II) center.

研究分野：有機金属

キーワード：14族元素 2価化学種 付加環化反応 触媒

1. 研究開始当初の背景

高周期 14 族元素 2 価化学種は、孤立電子対一つと空の p 軌道一つを持ち、一つの元素上にルイス酸・塩基を有する興味深い化学種である。しかしその特異性ゆえ、反応性が高く、分子間でのポリマー化などが進行してしまうため、単寿命種として扱われてきた。そこで不安定な化学種を単離するために様々な方法が試みられ、2 価化学種の安定化に成功し、単離された。その一つに、14 族元素に結合するドナー（窒素や酸素など）が 14 族元素の空の p 軌道へ電子供与することで、2 価化学種を安定化させる方法がある（熱力学的安定化）。また、立体的に嵩高い置換基の導入により 14 族元素中心を保護し、分子間での反応を抑えることで 2 価化学種がされた（速度論的安定化）。どちらも大変優れた単離手法ではあるものの、外部基質に対する反応性は低下する結果になった。前者は電子供与による安定化が大きいため、後者は外部基質が 14 族元素中心に接近できないためである。そこで、14 族元素間での反応性の違いを検討するためには、単離可能でありながら、外部基質に対して適度な反応性を有する高周期 14 族元素 2 価化学種を合成する必要があると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、単離可能で、かつ適度な反応性を持つ高周期 14 族元素 2 価化学種の合成を目的としている。しかしながら、従来までの方法である速度論的安定化や熱力学的安定化では、単離はできるものの、反応性に乏しい。この一見、相容れない課題を解決するためには、典型元素の化学から少し離れた観点から発想する必要がある。そこで遷移金属錯体に目を向けると、配位子によるキレート効果によって高い反応性を付与させている。また生体内に存在する遷移金属含有酵素も、第一配位圏の歪みを利用して高い酵素活性を有している。そこで、14 族元素中心への 7 員環キレート歪みを導入する着想に至った。7 員環キレートは 5, 6 員環と比べると、キレート環の安定性は環歪みにより低下するが、歪みから生じる構造的・電子的要因により、14 族元素 2 価化学種の反応性が変化することを期待している。加えて、7 員環にすることで軸不斉の導入も可能になり、キラルな 14 族元素化学種への展開も可能である。

3. 研究の方法

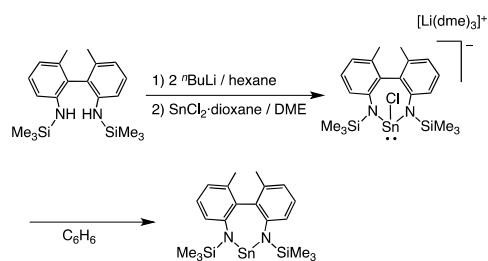
7 員環キレートを導入する化合物として、2,2'-ジアミノ-6,6'-ジメチルピフェニル骨格に着目した。この化合物は 6,6'-位のメチル基によって二つの芳香環の自由回転が規制され、7 員環歪みが大きくなるとともに、不斉な配位子として展開する可能性を持っている。また、アミノ基には様々な置換基を導入でき、14 族元素中心周辺の立体的な環境を制御することができる。14 族元素中心に結合す

るアミノ基の窒素ドナーは、7 員環歪みによって 14 族元素の空の p 軌道への π 電子供与の寄与が小さくなり、従来までの窒素ドナーと比べると安定化効果は低いと考えられる。その反面、反応性は高くなると予想される。

これらのことを基にして、高周期 14 族元素 2 価化学種として、ゲルマニウム、スズの合成を検討した。合成した化合物は各種測定により、構造や分光学的性質を明らかにした後、不飽和結合化合物（カルボニル、イソシアニド、アルキンなど）と反応させ、5,6 員環の類縁体や元素間での反応性の違いについて検討する。

4. 研究成果

(1) 配位子として 2,2'-位のアミノ基にトリメチルシリル基を導入したものをを用いた。この配位子を有するゲルマニウム 2 価化学種(1)は、予備的に合成に成功していたため、その



スキーム 1. スズ 2 価化学種 2 の合成

結果をもとにスズ 2 価化学種(2)の合成を試みた。しかしながら、条件検討の結果、ゲルマニウムと同様の方法ではスズ 2 価化学種の合成が困難であることが分かった。そこで、中間体としてスタニレンクロリドのリチウム塩を合成し、その後脱塩処理により目的とする 2 を全収率 30% で合成することに成功した（スキーム 1）。

ケイ素 2 価化学種は中間体として 4 価化学種を合成し、その後還元することで合成を試

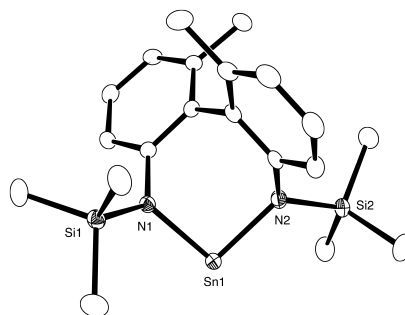


図 1. スズ 2 価化学種 2 の結晶構造

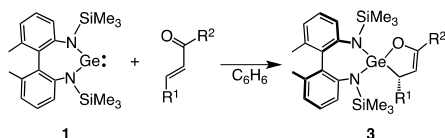
みた。4 価化学種として、ヒドロクロロシランやジクロロシランは合成でき、その後様々な還元剤による反応を試みたが、原料の回収もしくは複雑な混合物を与えるのみで、2 価

化学種の単離には至らなかった。

単離できた **1** と **2** については X 線結晶構造解析より構造を同定した (図 1)。どちらの元素においても、結合角 N-E-N (E = Ge, Sn) は 90° 以上になり、 90° 以下であった 5,6 員環の類縁体よりも大きくなっていった。また、二つのアミド基の窒素と、それらと結合する炭素から成る捻れ角も約 70° と、5,6 員環ではほぼ 0° であるものと比べて大きく歪んでいた。結合距離 E-N に関しては、今までに報告されたものと比べて少し長くなっているが、構造の違いとして大きく変化したものは、角度に関する部分であった。

(2) ゲルマニウム 2 価化学種 **1** はベンズアルデヒドに対して高い活性を示し、[2+2+1]付加環化反応が進行し、環状化合物を与えた。この反応は、ゲルマニウム中心へのカルボニル酸素の配位により活性化され、進行している。

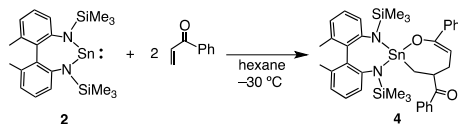
そこで α,β -不飽和カルボニル化合物で同様の反応を行った。**1** と種々の α,β -不飽和カルボニル化合物との間で [4+1]付加環化反応が進行し、環化体 **3** が得られた (スキーム 2)。また桂皮酸アルデヒド ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) を用



スキーム 2. ゲルマニウム 2 価化学種 **1** と α,β -不飽和カルボニル化合物との反応

いた場合は、2 種類の異性体の生成が考えられたが、一方が優先的に生成し、環化反応がジアステレオ選択的に進行することが確認された。このことはビフェニル骨格の歪みによりゲルマニウム中心周辺の空間が、基質接近過程において基質の配向に影響を及ぼしていると言える。

一方、スズ 2 価化学種 **2** は α,β -不飽和カルボニル化合物と反応させると、原料回収、あるいは複雑な混合物を与えるのみであった。しかしながら、 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$ のものを用いると、[4+2+1]付加環化反応が進行して、環化体 **4** が得られた (スキーム 3)。

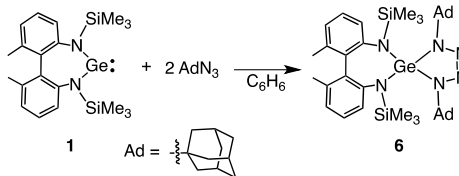
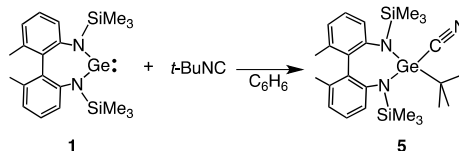


スキーム 3. スズ 2 価化学種 **2** とフェニルビニルケトンとの反応

この反応性の違いは、孤立電子対の求核性とルイス酸性度の差であると考えられる。つまり、高周期になると s 軌道と p 軌道の間で混成軌道を形成しづらくなるため、孤立電子

対の s 性が高くなり、求核性が低下する。スズ 2 価化学種 **2** において、環化反応が進行しづらいのはそのためである。また、7 員環キレートを導入したこの系では、窒素ドナーから中心元素への電子供与が低下しているため、中心元素のルイス酸性度は高くなっている。そのため 5,6 員環の類縁体では見られなかった環化反応が、進行している。しかしスズ 2 価化学種 **2** は 7 員環歪みに加えて Sn-N 結合距離も長いと、ゲルマニウム類縁体よりもルイス酸性度が高くなることが予想される。特に $R^2 = \text{Me}$ の α,β -不飽和カルボニル化合物はエノラートへの変異性体へと転化が促進されるため、プロトンを生じ複雑な混合物を与えたと考えられる。

(3) カルボニル化合物以外の不飽和結合化合物として、イソシアニド、アジド、アルキンとの反応を行った。ここでは各化合物の一例のみを示すが、ゲルマニウム 2 価化学種 **1** は *t*-ブチルイソシアニドとの反応では *t*-ブチル基の 1,3-転位が起き、化合物 **5** が得られた。アジドとしてアダマンタンアジドを用いると、[2+3]付加環化反応により環化体 **6** が得られた (スキーム 4)。また、トリメチルシリルアルキンとの反応を試みたが、加熱しても反応しなかった。



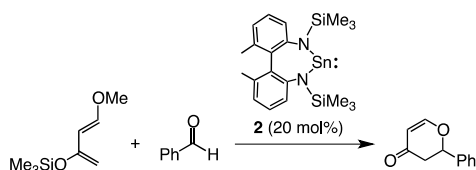
スキーム 4. ゲルマニウム 2 価化学種 **1** とイソシアニドおよびアジドとの反応

同じ化合物でスズ 2 価化学種 **2** との反応を試みた。NMR を用いて反応を追跡すると、*t*-ブチルイソシアニドとアダマンタンアジドは、スズ中心への配位を示唆する結果になり、その結合 / 解離の速度は NMR タイムスケールよりも速いことが明らかとなった。トリメチルアセチレンでは変化が見られず、ゲルマニウム類縁体と同様に反応していないことが確認された。

これらの不飽和結合化合物との反応においては、孤立電子対の求核性の違いが支配的であると言える。比較的求核性の高いゲルマニウムでは、基質配位の次の段階へと反応が進行しているのに対し、スズでは配位のみが観測される結果になった。

(4) ゲルマニウム 2 価化学種 1 は基質配位の後、速やかに次の段階へと反応が進行するため、触媒として用いることは難しかった。一方で、スズ 2 価化学種 2 は、基質配位のみが観測される場合が多く、適正な反応剤を選択することで触媒系へと展開できると考えた。

スズ 2 価化学種 2 を 20 mol% 存在下、ベンズアルデヒドと *trans*-1-メトキシ-3-トリメチルシロキシ-1,3-ブタジエンとを反応させると、[4+2]付加環化反応が進行し、付加体が単離収率 76% で得られた (スキーム 5)。SnCl₂ などのスズ 2 価化学種を触媒とした反応では、向山アルドール反応がよく知られている。スキーム 5 に示した基質でも向山アルドール反応が進行する可能性があるが、本研究で合成したスズ 2 価化学種 2 ではヘテロ Diels-Alder 反応が進行した。



スキーム 5. スズ 2 価化学種 2 を触媒としたヘテロ Diels-Alder 反応

以上の結果より、7 員環歪みを導入したゲルマニウム及びスズ 2 価化学種の合成に成功し、様々な不飽和結合化合物との反応を行い、基質に対する反応性の違いを検討した。ゲルマニウム 2 価化学種 1 においては、単離可能であるにも関わらず、ルイス双性の性質に由来する反応挙動を各種不飽和結合化合物に対して示した。一方、スズ 2 価化学種 2 では孤立電子対の求核性がゲルマニウムと比べると低下するため、ルイス酸としての性質が支配的であり、それを活用した触媒系を見出すことができた。これらの結果は、高周期 14 族元素中心に 7 員環歪みを導入した結果であり、今後の分子設計の一つの手法として示すことができたと言える。

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)

[学会発表](計 2 件)

有井秀和、中林健一、川島隆幸、持田邦夫、7 員環キレートをもつ N-ヘテロサイクリックスタンニレンの合成とカルボニル化合物との反応、第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～2015 年 3 月 29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)

Hidekazu Arii, Taiyo Amari, Takayuki Kawashima, Kunio Mochida, Synthesis of a Ring-Expanded N-Heterocyclic Germylene and Its Reactivity toward Carbonyl

Compounds, 14th International Conference on the Coordination and Organometallic of Germanium, Tin and Lead, 2013 年 7 月 14 日～2013 年 7 月 19 日、Baddeck, Nova Scotia, Canada

6. 研究組織

研究代表者

有井 秀和 (Arii, Hidekazu)

宮崎大学・教育文化学部・准教授

研究者番号：80384733