

高周期典型元素の多重結合化合物の化学の新展開

日本女子大学 理学部 教授 岡崎 廉治

1. はじめに

オレフィン, イミン (シッフ塩基), ケトン, アセチレン, ニトリルなど第二周期元素を含む多重結合化合物は, 安定な化合物であり, 有機化学において非常に重要な役割を果たしている。それに対し, 第三周期以降の元素 (高周期元素と呼ばれる) を含む多重結合化合物は結合距離が長く, p軌道の重なりにより生成する π 結合エネルギーが小さいため非常に不安定になる。 π 結合エネルギーの例を表1にあげる。¹

C=C	65	N=N	60	C=O	77
C=Si	38	P=N	44	C=S	52
Si=Si	25	P=P	34	Si=S	50

表1 高周期元素を含む二重結合の結合エネルギー
(kcal mol⁻¹) [MP4/EXT//3-21G(d)]

この不安定性ゆえ, 1960年代までは「第三周期元素以降の元素を含む安定な二重結合は存在しない」といういわゆる“double-bond rule”²が教科書に記載されていた。

しかし, 1960年後半から1970年代にかけての研究によりこれらの化合物が低温マトリックス中あるいは気相中で短寿命種として存在する証拠が蓄積しはじめた。そして, 1978年 P=C結合,³ 1981年にSi=C,⁴ Si=Si,⁵ P=P⁶結合をもつ安定な化合物が初めて合成単離された。それ以降, 高周期典型元素の多重結合化合物の化学は急速に発展し, 典型元素化学の中心的テーマとなった。本稿では, この分野の最近の進展を著者の研究を中心に紹介する。

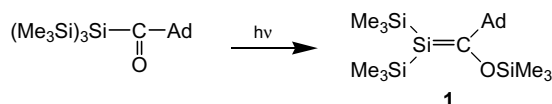
2. 14族元素 (ケイ素, ゲルマニウム, スズ, 鉛) を含む二重結合化合物

2.1 エチレンの高周期典型元素類縁体

2.1.1 ジシレン (ケイ素-ケイ素二重結合化合物)⁷

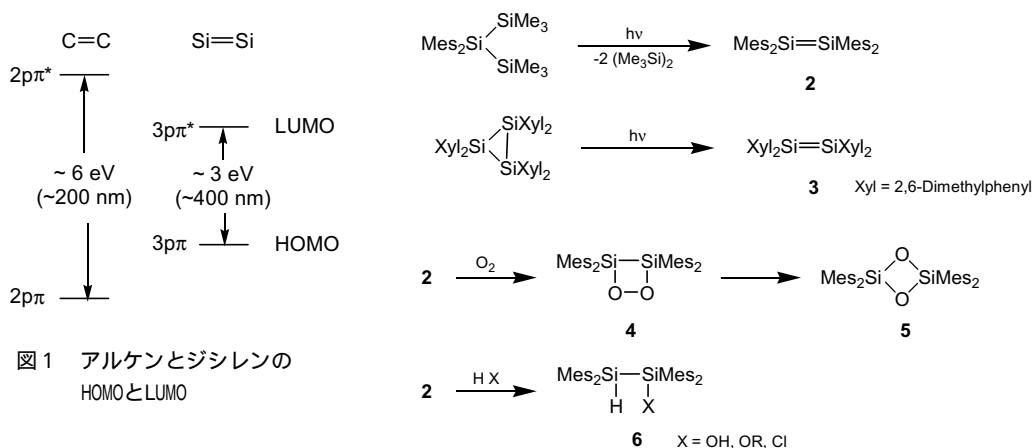
エチレンに代表される炭素-炭素二重結合化合物 (アルケン) は有機化学において極めて重要な役割を果たしている。アルケンは適度な反応性を持つものの通常は安定な化合物である。したがって, 同じ14族に属し炭素のすぐ下にあるケイ素を含む二重結合化合物を合成しようとするのは当然のことであった。しかし19世紀末から始まったこのような試みは全て失敗に終わった。得られる生成物は目的の二重結合化合物ではなく, そのオリゴマーあるいはポリマーであった。このような経験から前に述べた“double-bond rule”が生まれたわけである。このポリマー化を防ぐための手段として二重結合を構成する炭素, ケイ素上にかさ高い置換基を導入することが有効であることが明らかになってきた。この手法は不安定化学種の行う反応の速度を下げ安定化するという意味で速度論的安定化, あるいはかさ高い置換基を用いて反応性の高い二重結合を保護しているという意味で立体保護と呼ばれている。この手法を用いることにより1981年最初の安定な炭素-ケイ素二重結合

をもつシレン 1 (Ad: 1- アダマンチル基) が Brook らにより,⁴ ケイ素 - ケイ素二重結合をもつジシレン 2 (Mes: メシチル基) が West らにより⁵ 報告された。West の報告のすぐ後に、正宗らは異なる方法でジシレン 3 を合成した。⁸ その後、シレン,⁹ ジシレン⁷ ともいくつかの合成法が開発され、現在ではかなりの数の安定な化合物が知られている。

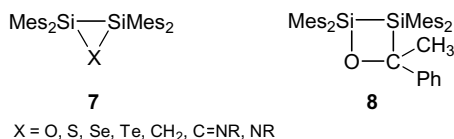


シレン 1, ジシレン 2, 3 は不活性雰囲気下では安定であるが非常に反応性が高い。これは、図 1 にジシレンを例に示すように、オレフィンに比し高い HOMO と低い LUMO を持つためであり、これがまたオレフィンと異なりジシレンが黄色に着色している理由である。

ジシレン 2 は酸素と反応し 4 を経て 5 を与える。¹⁰ また水, アルコール, 酸などは極めて容易に付加反応をし, 6 を与える。¹¹

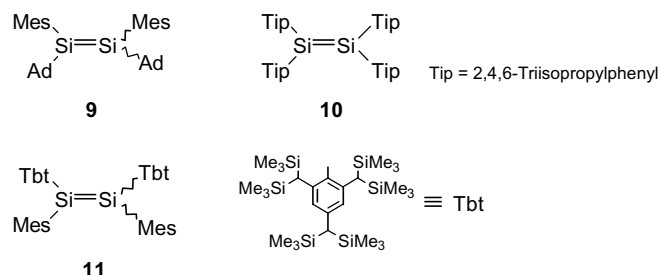


このジシレンの高い反応性を利用して、他の方法では合成の困難な多くの新しい構造のケイ素化合物を合成することができる。例えば、酸素、硫黄、セレン、テルル、ジアゾメタン、イソニトリル、アジドなどの反応により下に示すようなケイ素を含む 3 員環化合物 7 を、¹² アセトフェノンなどのケトンとの反応により 4 員環化合物 8 を合成することができる。¹³



ジシレン 2, 3 は空気中では瞬時に分解するが、ケイ素上の置換基をより大きなものに換えていくことにより安定性を増すことができる。例えば、アダマンチル基やトリイソプロピルフェニル基をもつ 9,¹⁴ 10¹⁵ は室温での半減期が 1 日程度に延びる。最近我々の開発した 2,4,6-トリ[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基 (以後 Tbt 基と略記する) を用いると室温で取り扱えるほど安定な (室温での半減期約 40 日) ジシレン 11 を合成することができる。¹⁶ Tbt 基はかさ高いトリメチルシリル基をオルト位に 4 つ持ち、置換基全体として

は非常にかさ高いが、オルト位ベンジル炭素に水素が1つあるため1位周辺には比較的空間があり、そこでの官能基変換が容易であるという特徴を持っている。¹⁷ 本稿の中で明らかにされるようにTbt基は高反応性の高周期典型元素多重結合化合物の安定化に非常に有用である。



ジシレン11は非常にかさ高いTbt基を持つため、そのケイ素 - ケイ素二重結合が有効に立体的に保護される一方で、ケイ素 - ケイ素結合が他のジシレンに比してかなり長くなり、容易にシリレンに解離するという興味ある性質を持っている。¹⁶ ジシレン11（トランス体）のX線結晶構造解析を図2に示す。¹⁶ Si - Si結合長は2.228Åであり、これは炭素置換基を持つジシレンの中では最も長い。

溶液中11は室温では徐々に、70°Cではかなり速くシリレンに解離する。そのためシリレンへの解離を経ることにより室温でさえtrans-11はcis-11へ、cis-11はtrans-11に異性化する。オレフィンの異性化はC - C結合の解裂ではなく、その回転により起こり、またケイ素上の置換基があまり大きくない既知のジシレンではオレフィン同様Si - Si結合の回転で異性化することが知られている。11はそれらと異なり解離 - 再結合機構（図3）で異性化する最初のジシレンとして興味深い。従来シリレンは、比較的高い温度を用いる熱分解や光反応を用いて発生されていたが、この穏やかなシリレン発生法が見出されたことにより、従来困難であった多数の新しい有機ケイ素化合物の合成が可能となった。いくつかの例を図4に示す。^{16, 18, 19}

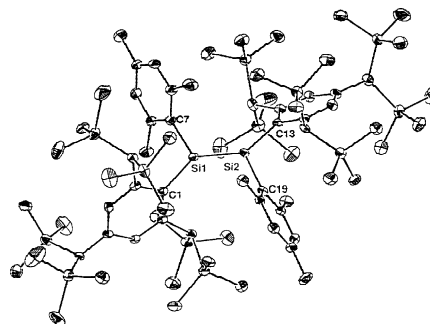


図2 ジシレンtrans-11の分子構造

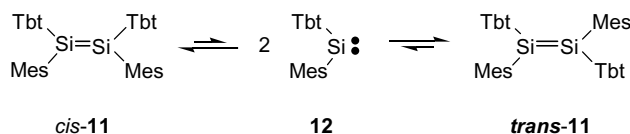


図3 ジシレン11の解離 - 再結合機構によるシス - トランス異性化

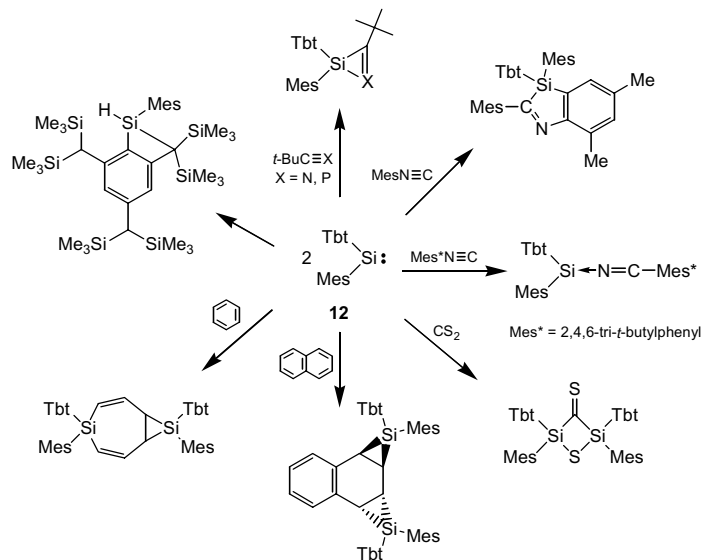
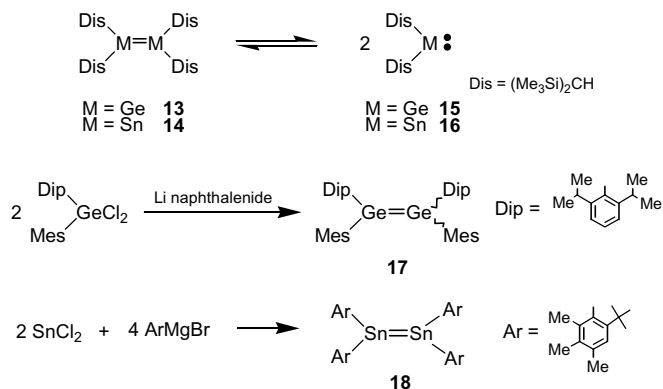


図4 シリレン12の反応^{16, 18, 19}

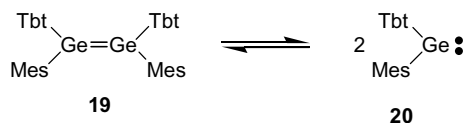
2. 1. 2 ゲルマニウム, スズ, 鉛の二重結合化合物 (ジゲルメン, ジスタンネン, ジプルンペン)²⁰

ケイ素と同族のゲルマニウム, スズ, 鉛の作る二重結合化合物 (それぞれジゲルメン, ジスタンネン, ジプルンペンと呼ばれる) は $\text{Ge}=\text{Ge}$, $\text{Sn}=\text{Sn}$, $\text{Pb}=\text{Pb}$ の π 結合エネルギーが $\text{Si}=\text{Si}$ の π 結合エネルギーに比し小さいため一層不安定となり, その二重結合が解離して生ずる2価化学種ゲルミレン, スタンニレン, プルンビレンが相対的に安定となる。そのため, 二重結合化合物として安定に存在するためには置換基が適度の大きさを持つことが重要となる。

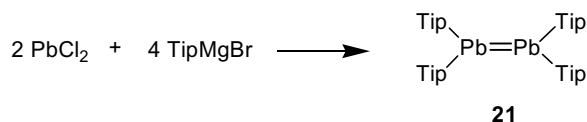
ジシレン2の合成に先立ち, すでに1970年代にLappertらによりジゲルメン13,^{21, 22} ジスタンネン14^{21, 22} が合成されているが, それらはジシレン2と異なり固相では二重結合化合物として存在するものの溶液中ではゲルミレン15, スタンニレン16として存在するため, $\text{Ge}=\text{Ge}$, $\text{Sn}=\text{Sn}$ の性質を研究することはできなかった。ジシレン2, 3の合成後, このような解離を行わないジゲルメン, ジスタンネンの合成が研究され, 例えば17,²³ 18²⁴ のような化合物が合成されている。



ジゲルメン17はゲルミレンに解離しないが、より大きな置換基をもつジゲルメン19はゲルミレン20に容易に解離し両者の間には平衡が存在する。²⁵



1999年になり、周期表で最も下に位置する鉛の二重結合化合物ジブルンベン21も合成された。²⁶ かくしてWestによるジシレン2の合成後18年を経て全ての14族同元素間の二重結合化合物について安定化学種がそろったことになる。



2, 17-19, 21のような $\text{R}_2\text{M}=\text{MR}_2$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)化合物はオレフィンと異なる興味ある構造上の特徴がある。それはこれらの化合物がいわゆる“トランス-ベント(*trans-bent*)型構造”を持つことである。^{7, 20} 図5に示したように一方のM上の2つの置換基と他のM上の2つの置換基はトランス型に折れ曲がり、平面からのずれの角度 θ は原子番号の増加とともに大きくなる。理由の詳細はここでは述べないが、2価化学種 R_2M :の一重項と三重項のエネルギー差に関連し、一重項が安定な程折れ曲がり構造をとり易いとされている。

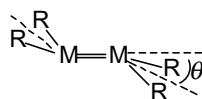
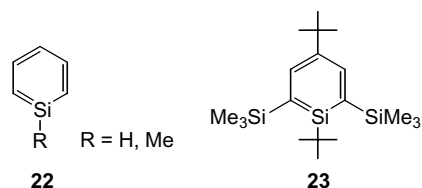


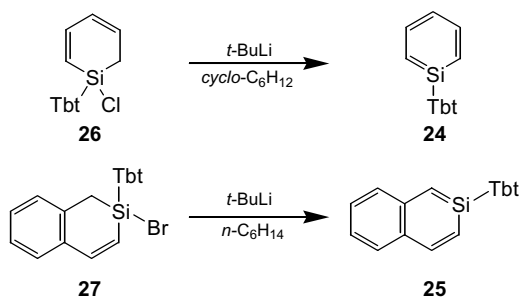
図5 $\text{R}_2\text{M}=\text{MR}_2$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)のトランス-ベント型構造

2.2 含ケイ素芳香族化合物²⁷

アルケンと並んで不飽和結合を持つ代表的な有機化合物はベンゼン、ナフタレンなどの芳香族化合物である。したがって、ベンゼン、ナフタレンの骨格炭素の一部を同族のケイ素で置き換えたらどのような性質を持つ化合物になるか、特にそれらが芳香族性をもつかどうかは、ケイ素化学の研究者のみならず、広く典型元素の研究者の大きな関心を集めている研究課題である。実際、1970年代から1980年代にかけて数多くの研究が行われ、低温剛体中(例えばアルゴンマトリックス中10 K)あるいは気相中では、ケイ素上に水素、メチル基などの簡単な置換基をもつシラベンゼン22 (R = H, Me)が短寿命ながら存在することが確認され、UV, IRスペクトルなどが測定された。²⁸ 一方で、安定な化合物として単離する試みも数多く行われたが、ある程度の安定性が確認されたのは、1988年Märklらによって報告された23のみであった。²⁹ 23はケイ素上が*t*-ブチル基、*o*-位が2つのトリメチルシリル基で立体的に保護されているにもかかわらず、-100°C以下の溶液中でのみ安定で、しかも後述するようにその環内ケイ素は、溶媒中のTHFの配位により安定化を受けている。



我々は、Tbt基の優れた立体保護能力を含ケイ素芳香族化合物の合成にも適用し、シラベンゼン 24 、³⁰ シラナフタレン 25 ³¹を室温で安定な結晶として単離することに成功した。 24 、 25 の合成前駆体はいずれも対応する八口シラン 26 、 27 であり、それを*t*-ブチルリチウムで脱八口ゲン化水素することにより 24 、 25 が得られる。



24 、 25 はいずれも無色の結晶で、不活性雰囲気下では非常に安定であり、結晶状態でも溶液状態でも全く変化しない。²⁹Si NMRでは環内ケイ素の化学シフトはそれぞれ 87.3 、 92.5 であり、 sp^2 ケイ素に特徴的な低磁場領域にあり、Märklらの化合物 23 の化学シフト 26.8 と大きく異なる。したがって、 23 は明らかに溶媒のTHFによる配位を受けており、それにより大きく安定化されていると考えられる。環内ケイ素の $^1J_{SiC}$ を図6に示す。隣接する2原子間の結合定数はその結合の結合次数と相関があることが知られている。図6からシラベンゼン 24 の結合定数はシラナフタレン 25 の2つの結合定数の丁度中間にあり、これはベンゼンとナフタレンの結合次数の関係によく対応している。また典型的なSi-C単結合の結合定数はほぼ 50 Hzであり、 24 、 25 のSi δ C結合が明らかに2重結合性を帯びていることがわかる。これらの結果は 24 、 25 において明らかに π 電子の非局在化が存在すること、即ちこれらが芳香族性を持っていることを示している。

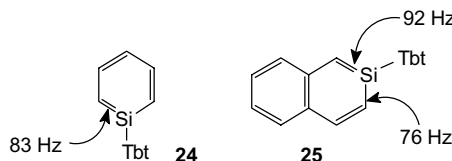
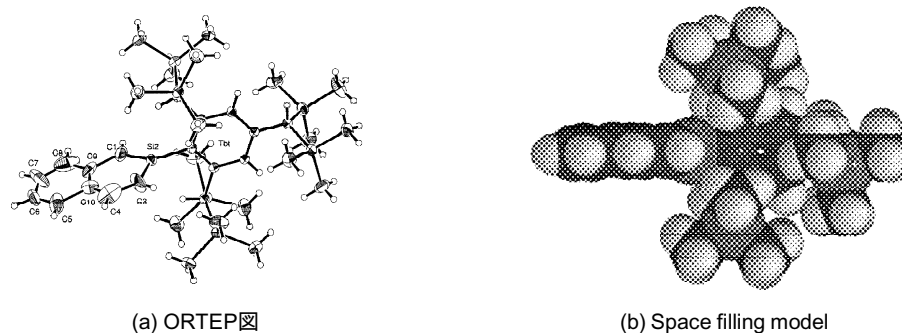


図6 シラベンゼン 24 、シラナフタレン 25 の $^1J_{SiC}$ 値

25 のX線結晶構造解析の結果を図7に示す。この解析結果は、結合長について厳密に議論しうるほど良くはないが、シラナフタレン環部分が平面であること、環内ケイ素およびそれに結合する3つの原子は共平面であることが分る。また空間充填モデル(b)から明らかのように、反応性の高い環内ケイ素部分はTbt基できれいに立体保護されている。



(a) ORTEP図

(b) Space filling model

図7 シラナフタレン25の分子構造

24, 25の電子スペクトルは対応するベンゼン, ナフタレンより長波長シフトするものの基本的には互によく類似していることがわかった。この事実も24, 25が芳香族性を持つことを支持している。一方, 最近の量子化学計算の急速な進歩に伴い, 芳香族性についても信頼度の高い理論的予測が可能となりつつある。SchleyerらはNICS (Nucleus-Independent Chemical Shift)が芳香族性のよい指標であると提案している。³² NICS計算をシラベンゼンおよび1-シラ, 2-シラ, 9-シラナフタレンについて行くと, これらの芳香族性はベンゼン, ナフタレンよりもやや低いもののほぼ同程度であり, また3つのシラナフタレン異性体間でほとんど芳香族性に差がないことが示された。³¹ この計算結果は, NMR, UV, X線結晶構造解析などから得られた実験結果とよく一致している。24, 25はケイ素上に非常にかさ高い置換基を持ちまた芳香族性を有していると考えられるにもかかわらず, 反応性が大変高い。いくつかの反応例を図8に示す。これはSi=C二重結合の持つ本質的な高い反応性に基づくものであり, それがシラベンゼン, シラナフタレンの芳香族性による安定化を凌駕しているためであると結論できる。

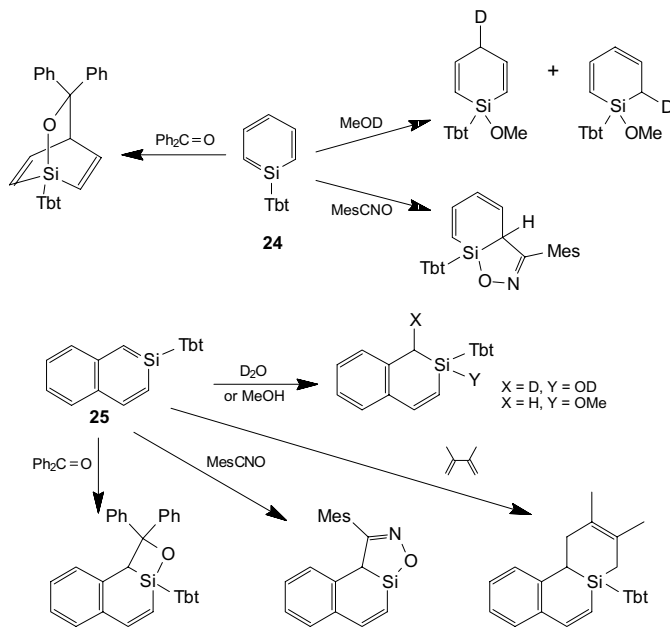
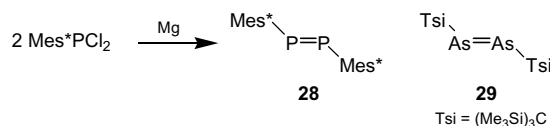


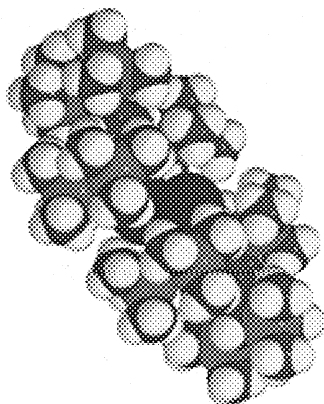
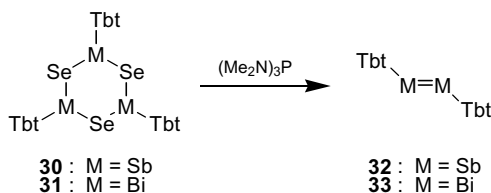
図8 シラベンゼン24, シラナフタレン25の反応

3. 15族元素（リン，ヒ素，アンチモン，ビスマス）を含む二重結合化合物³³

アルケン同様，窒素 - 窒素二重結合を持つアゾ化合物も古くから知られた化合物である。それに対し，安定なリン - リン二重結合を持つ化合物ジホスフェン**28**は，シレン**1**，ジシレン**2**が合成されたのと同じ1981年に，吉藤らにより初めて合成された。⁶



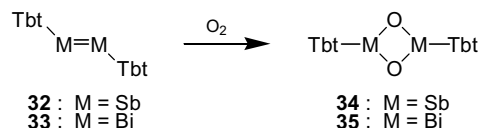
その後すぐにヒ素 - ヒ素二重結合をもつ安定な化合物（ジアルセン）**29**も類似の方法により合成されたが，^{3,4} それらの重元素類縁体であるアンチモン - アンチモン，ビスマス - ビスマス間に二重結合をもつ化合物（それぞれジスチベン，ジビスムテン）は，それら二重結合が一層不安定になるため多くの試みにもかかわらず合成されていないかった。この15族間二重結合化合物でもTbt基が有効に立体保護効果を示すことが期待される。そこで種々の合成法について検討した結果，セレンを含む6員環化合物**30**，**31**を三価リン試剤により脱セレンするという新規な合成法を開発することにより，初めて安定なジスチベン**32**³⁵およびジビスムテン**33**³⁶をそれぞれ緑色結晶，紫色結晶として合成単離することができた。



ビスマスは第6周期元素であり，また安定な同位体を持つ元素の中で最大の原子番号を持つので，ジビスムテン**33**の合成は，第6周期元素でも二重結合を作りうることを初めて実験的に明らかにした点でも（前述したように，**33**の合成後，もう一つの第6周期元素間二重結合化合物としてジプルーベン**21**も合成された），また最も重い二重結合化合物の合成である点でも興味深い。**32**，**33**ともにX線結晶構造解析によりその構造が決定されたが，**33**の分子構造を図9に示す。³⁶ かさ高いTbt基が高反応性のビスマス - ビスマス二重結合をよく保護している様子がわかる。

図9 ジビスムテン**33**の分子構造
(Space filling model)

32, 33は結晶状態では比較的安定であり, 短時間であれば空気中でも取り扱える化合物であるが, 空気中の酸素と徐々に反応し, 4員環化合物34, 35を与える。興味深いことに, 32, 33の単結晶を酸素と反応させると, 反応は結晶相を保持したまま進行し, 34, 35の単結晶を与える。^{35, 36} 32との反応の時間経過を迅速X線回折装置を用いて追跡すると, 約20時間の誘導期を経た後急激に反応が進行することが分る。これは恐らく結晶表面から酸素が進入し, ある程度の量の酸素が入ったところでドミノ倒しのように一気に酸素と32の反応が進行するためと思われる。このような外部からの試剤が単結晶相を保持して進む反応は過去に例がなく, 非常に興味深い。



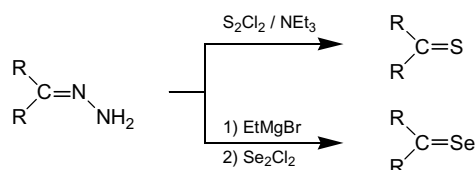
4. 16族元素(硫黄, セレン, テルル)含む二重結合化合物

第2周期元素が作る二重結合化合物の中で, 有機化学, 特に有機合成化学において最も重要なものはアルデヒド, ケトンなどに代表されるカルボニル化合物であると言ってよいであろう。当然のことながら, カルボニル基の酸素をその高周期元素に置き換えたとき, どのような性質の化合物が得られるかは大変興味深い研究課題である。

4.1 テルロケトン

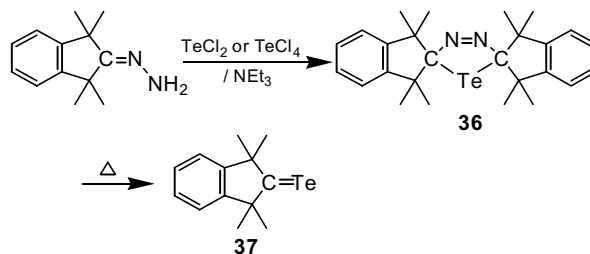
ケトンの酸素を硫黄に置き換えたチオケトン($\text{R}_2\text{C}=\text{S}$)は比較的古くから知られていたが, セレンに置き換えたセレノケトン($\text{R}_2\text{C}=\text{Se}$)は1970年代中頃にBartonらにより初めて合成された。³⁷ Bartonらはテルルに換えたテルロケトン($\text{R}_2\text{C}=\text{Te}$)の合成についても多大の努力を払ったが合成することはできなかった。

我々は, チオケトン, セレノケトンの新規合成法としてヒドラゾンと二塩化二硫黄³⁸あ



るいは二塩化二セレン³⁹との反応を開発した。

この反応を二塩化テルルあるいは四塩化テルルに適用すると, 新しいテルルを含む複素環テルラジアゾリン36が得られ,^{40a} この熱分解により, 最初の安定なテルロケトン37を合成することができた。^{40b}



4.2 ケトンの重元素類縁体 (重いケトン)⁴¹

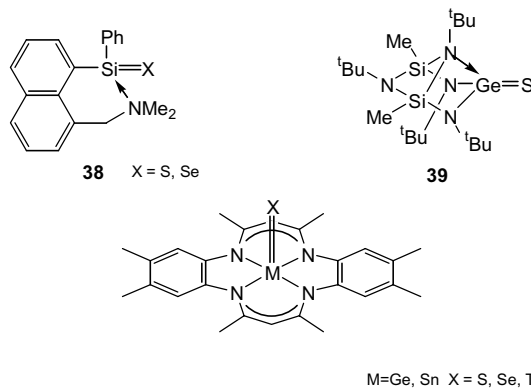
それではケトンの炭素をより高周期のケイ素, ゲルマニウム, スズ, 鉛に換えたらどうなるであろうか。我々はこのケトンの重い元素の類縁体を“重いケトン”と呼んでいる。

表2に示すように重いケトンでは, ケトンに比し, σ 結合エネルギー, π 結合エネルギーともに減少するが, 特に π 結合エネルギーの減少が著しい。⁴² もし, その弱い π 結合を切断し, 新たな2つのより強い σ 結合を作れば, 大きなエネルギーを獲得できるので, その二重結合の反応性が非常に高くなる。また, 重いケトンでは, その高反応性の二重結合を速度論的に安定化するとき, 14族元素上にしか置換基を導入できないので, その置換基の立体保護能を高める必要がある。このような合成上の困難から前述した14族元素間, 15族元素間の二重結合化合物に比しその合成が遅れていた。

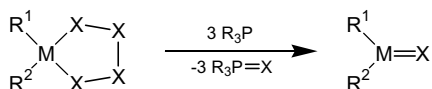
H ₂ M=X		X			
		O	S	Se	Te
H ₂ C=X	σ	93.6	73.0	65.1	57.5
	π	95.3	54.6	43.2	32.0
	$\sigma + \pi$	188.9	127.6	108.3	89.5
H ₂ Si=X	σ	119.7	81.6	73.7	63.2
	π	58.5	47.0	40.7	32.9
	$\sigma + \pi$	178.2	128.6	114.4	96.1
H ₂ Ge=X	σ	101.5	74.1	67.8	59.1
	π	45.9	41.1	36.3	30.3
	$\sigma + \pi$	147.4	115.2	104.1	89.4
H ₂ Sn=X	σ	94.8	69.3	64.3	56.4
	π	32.8	33.5	30.6	26.3
	$\sigma + \pi$	127.6	102.8	94.9	82.7
H ₂ Pb=X	σ	80.9	60.9	57.0	50.3
	π	29.0	30.0	27.8	24.4
	$\sigma + \pi$	109.9	90.9	84.8	74.7

表2 H₂M=X (M = C, Si, Ge, Sn, Pb; X = O, S, Se, Te)の
および π 結合エネルギー(kcal mol⁻¹) [B3LYP/TZ(d,p)]

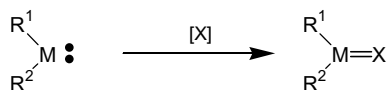
14族 - 16族元素二重結合化合物の合成の試みはこれまでに数多くなされている。そのうちの幾つかの例を38-40に示す。⁴³⁻⁴⁵ それらはいずれもヘテロ原子の配位による安定化を受けているもので, その二重結合性は電子的に大きな影響を受けており, 真の二重結合化合物とは言えない。



我々はこちらでもTbt基の高い立体保護能を活用し以下に述べるように多くの安定な重いケトンを合成することができた。その際用いた合成法は図10に示した2つである。方法(1)がより一般的であるが、その出発物質である1,2,3,4-テトラカルコゲナメタロランは常に合成できるとは限らず、そのような場合には、方法(2)が有用となる。



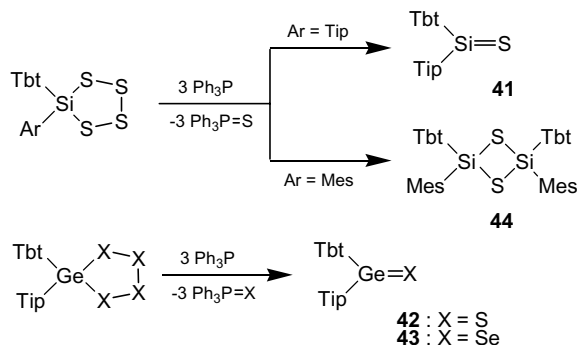
(1) 1,2,3,4-テトラカルコゲナメタロランのリン試剤による脱カルコゲン反応



(2) 2価化学種のカルコゲン化

図10 重いケトンへの合成化学的アプローチ

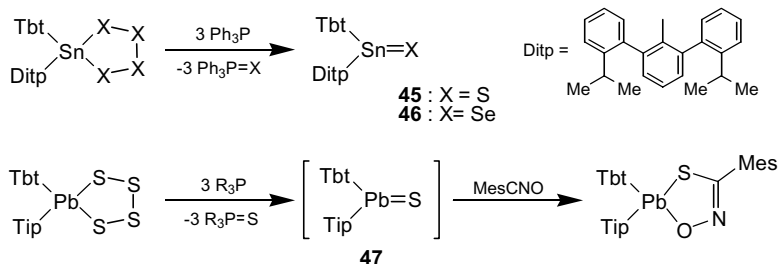
シランチオン⁴¹, ⁴² ゲルマンチオン⁴², ⁴⁶, ⁴⁷ ゲルマンセロン⁴³, ⁴⁷, ⁴⁸ は14族元素上にTbt, Tip基が共存すれば安定な化合物として単離できる。



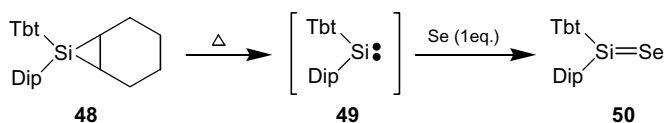
しかし、41においてTipをより小さい基であるMes基に置き換えると、中間体としてTbt(Mes)Si=Sが生成していることは捕捉反応で確認できるが、単離されるのはその二量体である44であり、重いケトンの単離はかさ高い置換基による立体保護が重要であることが分る。⁴² スズの重いケトンの合成には、Tbt, Tipの置換基の組み合わせでは不十分である。

それはスズを含む二重結合のエネルギーが小さくなり反応性が高まると同時に、Snまわりの結合長が長くなることにより立体保護効果が有効に働かなくなるからである。しかし、スタナンチオン⁴⁵, ⁴⁹ スタナンセロン⁴⁶, ⁵⁰もTipをより大きな置換基であるDitp基に換えることにより安定に単離することができる。

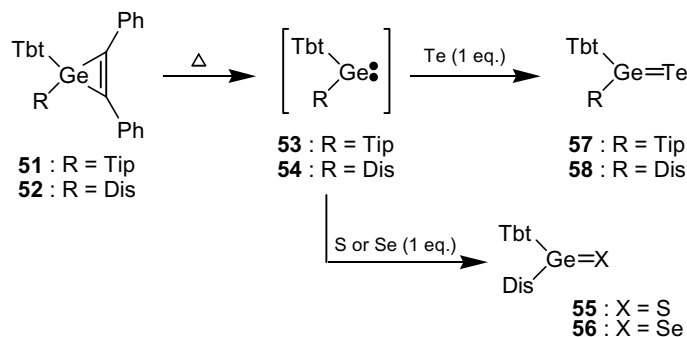
ブルンパンチオン⁴⁷は低温での脱硫反応では捕捉反応で確認できるが、単離することはできない。⁵¹



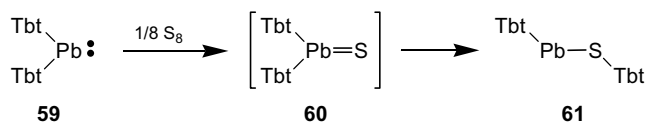
シランセロン(R₁R₂Si=Se)は、シランチオンの場合と異なり対応するテトラセテナシロラン(R₁R₂SiSe₄)を合成することができないので、その脱セレン化では合成できない。しかしシラシクロプロパン48をシリレン49の前駆体として使い、49のセレン化反応によりシランセロン50を合成することができた。⁵²



ゲルマニウムの場合は、ゲルマシクロプロペン51、52がゲルミレン53、54のよい前駆体となる。⁵³ 52を硫黄、セレンの共存下に加熱するとゲルマンチオン55、ゲルマンセロン56が得られる。⁴⁷ この反応は、特にゲルマニウム-テルル二重結合物の合成に有効で、この反応によりゲルマンテロン57、58を合成することができる。⁵⁴



単離したプルンビレン59に1当量の硫黄を作用させると、シリレン、ゲルミレン、スタンニレンの場合と異なり、プルンパンチオン60は得られずその異性体である2価化学種プルンビレン61が得られる。⁵⁵



これは明らかに鉛の場合には3配位型の60より2配位型61の方が安定であることを示している。これは $H_2Pb=S$ より $HPb(SH)$ の方が約39 kcal/molも安定であるという量子化学計算の結果とよく一致しており、^{41a} 鉛の重いケトンが軽い類縁体と異なる性質を持つことを示している。

合成された重いケトンはいずれも着色した結晶である(41, 黄色; 42, 55, 黄橙色; 43, 45, 46, 50, 56, 赤色; 57, 58, 緑色)。シランチオン41, ゲルマンチオン42, ゲルマンセロン43, 56, スタンナンセロン46, ゲルマンテロン57, 58についてはX線結晶構造解析により構造が決定された。シランチオン41の分子構造を図11に示す。⁴² 注目すべき構造上の特徴は、ケイ素周りの結合角の和が 360° で平面3配位であること、およびケイ素-硫黄結合の距離が1.948 Åで通常のケイ素-硫黄単結合より約9%短く明らかに二重結合性を持っていることである。これらはいずれもケトンと同様の構造的特徴であり、重いケトンが構造的にはケトンと同じことが実験的に示された。他のX線結晶構造解析された重いケトンも全く同様の構造的特徴を持っている。

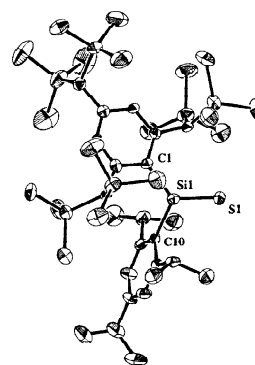
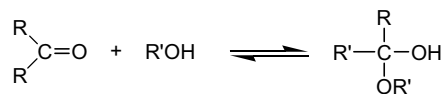
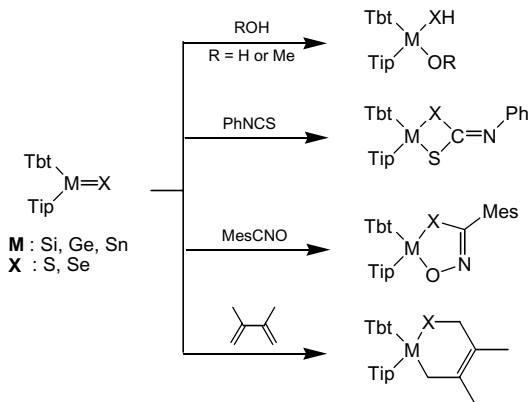


図11 シランチオン41の分子構造

カルボニル基の反応性の最も重要な特徴は次式の水, アルコールとの反応に示されるように, その炭素-酸素二重結合の反応における可逆性, つまり反応が4配位中間体を経て付加-脱離機構で進行することである。



これは表2からわかるようにC=O結合の σ 結合と π 結合がほぼ等しいことから可能となっている。しかし重いケトンでは π 結合エネルギーが σ 結合エネルギーよりかなり小さいため付加反応は著しく発熱的となり不可逆となる。実際, 合成された重いケトンは全て水, アルコールなどと極めて速やかに反応し4配位付加体を与える。またケトンと異なりフェニルイソチオシアナート, メシトニトリルオキシド, 2,3-ジメチルブタジエンなどの不飽和化学種と容易に付加環化反応を行う。⁴²⁻⁵⁰ これらの反応を使って他の方法では困難な新しい複素環化合物を合成することができる。



5. おわりに

かさ高い置換基を用いる速度論的安定化により14, 15, 16族の高周期元素を含む多くの多重結合化合物が合成された。ここでは述べなかったが13族元素を含む多重結合化合物もいくつか合成されている。このように、現在では高周期元素の多重結合化合物は、興味ある構造と反応性を持つ特異な化合物群として有機化学、無機化学の新しい分野を成すに至っている。しかし、この分野には未だに合成の挑戦を待っている多くの化合物が残っている。例えば14族元素間の三重結合化合物、 R_3M-M_3R 、酸素を含む重いケトン、 $R_2M=O$ ($M = Si, Ge, Sn, Pb$)、 Ge, Sn, Pb を含む芳香族化合物などがあり、今後の発展が期待される。

本稿で述べた研究の成果は、筆者の前任地である東京大学大学院理学系研究科において時任宣博博士（現九州大学有機化学基礎研究センター教授）を中心に引用文献に名前を記した多数の学生の努力により得られたものであり、ここに深く感謝したい。また、原稿の作成に際し、協力していただいた箕浦真生博士（北里大学理学部講師）にも感謝する。

引用文献

- 1) M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5217 (1987); P. v. R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2105 (1988).
- 2) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2140 (1948).
- 3) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4886 (1978).
- 4) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 191.
- 5) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, **214**, 1343 (1981).
- 6) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981).
- 7) Review: R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 233 (1996).
- 8) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1150 (1982).
- 9) Review: A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 71 (1996).
- 10) A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics*, **11**, 1091 (1992); K. L. McKillop, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5203 (1992); H. Sohn, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, **13**, 1390 (1994).
- 11) D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5837 (1972); D. J. DeYoung, M. J. Fink, J. Michl, R. West, *Main Group Met. Chem.*, **1**, 19 (1987).
- 12) H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **348**, C19 (1988); G. R. Gillette, R. West, *J. Organomet. Chem.*, **394**, 45 (1990); H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6865 (1987); R. West, D. J. DeYoung, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4942 (1985); R. P. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, **10**, 546 (1991); H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1605.
- 13) M. J. Fink, D. J. DeYoung, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1070 (1983); P. Boudjouk, B.-H. Han, K. R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4992 (1982); P. Boudjouk, *Nachr. Chem., Tech. Lab.*, **31**, 798 (1983); A. D. Fanta, D. J. DeYoung, J. Belzner, R. West, *Organometallics*, **10**, 3466 (1991).
- 14) B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, **8**, 2664 (1989).
- 15) R. S. Archibald, Y. van den Winkel, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.*, **446**, 67 (1993); H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.*, **1987**, 1341.
- 16) N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10428 (1993); H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, M. Goto, *Organometallics*, **14**, 1016 (1995); H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2471 (1995).
- 17) a) R. Okazaki, M. Unno, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, **1987**, 2293. b) R. Okazaki, N. Tokitoh, T. Matsumoto, in "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry," ed by W. A. Herrmann, Thieme, New York (1996) Vol. 2, p. 260.
- 18) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11572 (1994).
- 19) N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 125; N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1456 (1997).
- 20) Review: K. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 275 (1996).
- 21) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268.

- 22) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2387.
- 23) S. A. Batcheller, T. Tsumuraya, O. Tempkin, W. M. Davis, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9394 (1990).
- 24) M. Weidenbruch, H. Killian, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.*, **128**, 983 (1995).
- 25) K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1998**, 239.
- 26) M. StYrmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 187 (1999).
- 27) Y. Apeloig, M. Karni, in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds," ed by Z. Rappoport, Y. Apeloig, Wiley, New York (1998) Vol. 2, Chapter 1.
- 28) T. J. Barton, D. Banasink, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5199 (1977); H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 429 (1980); T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5246 (1978); G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 52 (1980).
- 29) G. Märkl, W. Schlosser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 963 (1988).
- 30) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press.
- 31) N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki, S. Nagase, P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6951 (1997); K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 32) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6317 (1996).
- 33) M. Yoshifuji, in "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry," ed by M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, New York (1990), Chapter 9.
- 34) A. Cowley, J. G. Lasck, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5506 (1983).
- 35) N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 433 (1998).
- 36) N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science*, **277**, 78 (1997).
- 37) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2079.
- 38) R. Okazaki, K. Inoue, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3541 (1981).
- 39) A. Ishii, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 861 (1988).
- 40) a) M. Minoura, T. Kawashima, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron*, **53**, 8137 (1997). b) M. Minoura, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7019 (1993); M. Minoura, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2501 (1997).
- 41) Reviews: a) N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem. Japan)*, **56**, 919 (1998). b) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1665 (1999). c) N. Tokitoh, R. Okazaki, in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds," ed by Z. Rappoport, Y. Apeloig, Wiley, New York (1998) Vol. 2, Chapter 17.
- 42) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Ngase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11096 (1998).
- 43) R. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1016 (1989).
- 44) a) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1237 (1989). b) M. Veith, A. Detemple, V. Huch, *Chem. Ber.*, **124**, 1135 (1991). c) M. Veith, A. Detemple, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **65**, 17 (1992).
- 45) a) M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1351. b) M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8372 (1994). c) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L. T. C. Law, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 505.
- 46) N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8855 (1993).
- 47) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8811 (1999).
- 48) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2316 (1994).
- 49) M. Saito, Ph.D. Thesis, The University of Tokyo, 1996.
- 50) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11124 (1997).
- 51) N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1997**, 277; N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, **16**, 4237 (1997).
- 52) T. Sadahiro, N. Tokitoh, R. Okazaki, unpublished results.
- 53) N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1995**, 827.
- 54) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2337 (1997).
- 55) N. Kano, Ph.D. Thesis, The University of Tokyo, 1998.

執筆者紹介 岡崎 廉治 (おかざき れんじ) 日本女子大学理学部物質生物科学科教授。理学博士。

【ご経歴】 1961年東京大学理学部化学科卒。1966年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。東京大学理学部助手、助教授、教授を経て、1998年より現職。1988年日本化学会学術賞(有機化学部門)、1998年Alexander von Humboldt賞、1999年日本化学会賞を受賞。現ケイ素化学協会会長。

【ご専門】 有機ヘテロ原子化学、有機金属化学、特に新しい立体保護基を活用した不安定化学種の安定化の研究。