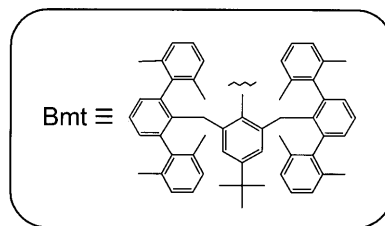


立体保護の手法を利用したケイ素-16族元素間二重結合化合物の合成と反応性

小 林 恵 (指導教員 岡崎廉治)

【背景と目的】

代表的カルボニル化合物であるケトン ($R^1R^2C=O$) の高周期類縁体である高周期14族-16族元素間二重結合化合物 (重いケトン) は、その構造や反応性、物性についてケトンとどのように違いが見られるか、非常に興味を持たれる化学種である。これらの化合物はケトンの安定性と対照的に、高反応性の二重結合を持つので付加や加水分解を受けやすく、また分子間反応による多量化を起こしやすいため、非常に不安定な化合物として知られている。しかし近年、かさ高い置換基の立体保護による速度論的安定化を利用して、いくつかの重いケトンが合成・単離され、その構造の解明および反応性の検討が行われた。しかし未だ単離されていない重いケトンもあり、特にケイ素に注目すると、ケイ素-酸素間二重結合化合物 **1** がその1つである。そこで本研究では、高反応性の二重結合部分を保護しながら、その周囲に適度な大きさの反応空間を有する bowl 型芳香族置換基の Bmt 基 (4-*t*-butyl-2,6-bis[(2,2'',6,6''-tetramethyl-*m*-terphenyl-2'-yl)methyl]phenyl 基) を利用して、安定なケイ素-酸素間二重結合化合物 (シラノン) **1** と、新しいケイ素-硫黄間二重結合化合物 (シランチオン) **2** を合成し、その構造や反応性を明らかにしてケトンとの比較検討を行うことを目的とした。



【結果と考察】

まずシランチオン **2** の合成を目指し、その前駆体となり得る安定なテトラチアシロランの合成を検討した。Bmt 基を有するジクロロシラン **3a** ($R=Ph$) および **3b** ($R=t-Bu$) は、対応するジヒドロシランを四塩化炭素中、塩化パラジウムの存在下封管中 $130^\circ C$ で加熱して合成した。次に **3a** および **3b** を THF 中、 $-78^\circ C$ でリチウムナフタレニドあるいはカリウムグラファイトにより還元的脱塩素化し、単体硫黄と反応させたところ、それぞれ対応するテトラチアシロラン **4** を中間体として生成したものの、立体保護が不十分であったため単離には至らなかった。その代わりに最終生成物として、精製過程で水との反応によりケイ素-硫黄結合が切断して生成したシラノール **5**、および硫黄鎖が部分的に切断して生成したヒドロキシシランチオール **6a** および **6b** が得られた。

そこで bowl 内部を更に効果的に立体保護するため、 R として Mes 基を用いて同様の検討を行った。Bmt 基を有するジクロロシラン **3c** ($R=Mes$) は前述の反応と同様に、対応するジヒドロシランを四塩化炭素中、塩化パラジウムの存在下封管中 $130^\circ C$ で加熱して合成した。また Mes 基の場合、他の塩素化の方法についても検討し、四塩化炭素中、塩化スルフルルあるいは五塩化リンと加熱還流しても合成することが可能であった。次に THF 中、 $-78^\circ C$ でカリウムグラファイトを用いた還元的脱塩素化を行い、単体硫黄と反応させたが、対応するテトラチアシロラン **4** は確認できず、シラノール **5** を得るのみにとどまっており、現在反応条件を検討中である。また、 R として更にかさ高い Tip 基を用いて同様の検討を行った。Bmt 基を有するジクロロシラン **3d** ($R=Tip$) は、対応するジヒドロシランを四塩化炭素中、五塩化リンと加熱還流して合成した。今後、対応するテトラチアシロラン **4** の合成も行う予定である。

