

# かさ高いボウル型置換基を有するゲルマンチオン及びゲルマノンの合成と反応性

渡 辺 千恵子 (指導教員 岡崎 廉治)

## 【目的】

カルボニル基はアミノ酸などの多くの重要な天然有機化合物に含まれていることから、有機化学において古くから多くの研究がなされてきた。代表的なカルボニル化合物であるケトンの高周期元素類縁体は重いケトンと呼ばれており、 $\sigma$ 結合エネルギーに比べ $\pi$ 結合エネルギーが小さいために非常に二量化しやすく、極めて合成、単離が困難とされてきた。しかし、近年かさ高い置換基を用いた速度論的安定化の手法により、ケイ素、ゲルマニウム、スズと硫黄、セレン、テルルとの組み合わせの重いケトンの合成が報告されてきた。これらの合成、単離にはかさ高い置換基として 2, 4, 6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基 (Tbt 基) が用いられている。しかしゲルマニウムと酸素の二重結合化合物であるゲルマノンについては、捕捉反応により確認されているが未だ単離の報告はない。Tbt 基を有するゲルマノンは、捕捉され、又溶液中では短寿命ながら存在が確認されている。しかし、*o*-位置置換基中のトリメチルシリル基がケイ素と酸素との強い親和性によりゲルマノンの酸素上に転位し、ゲルマノンとしては単離できなかったと報告されている。本研究では、当研究室で開発したかさ高いボウル型置換基である Bmt 基を用いゲルマニウムと硫黄との二重結合化合物であるゲルマンチオンを合成、単離すること、そしてゲルマンチオンを酸化することにより、安定なゲルマノンを合成することを目的とした。Bmt 基は炭素及び水素原子のみからなるため、生成したゲルマノンは転位せず、安定に合成できると期待できる。

## 【結果と考察】

ゲルマニウム上にかさ高いボウル型置換基である Bmt 基を導入し、もう一つの置換基としてまず *t*-Bu 基を用いてジヒドロゲルマン 1 を合成した。1 を HMPA の存在下、*t*-BuLi でリチオ化してアニオンとし、単体硫黄と反応させたところテトラチアゲルモラン 2 を安定な化合物として合成することができた。2 をシクロヘキサラン中還流下  $\text{PPh}_3$  で脱硫し、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンで生成したゲルマンチオン 3 を捕捉することができたので、捕捉剤を加えずに単離しようと試みたところ、ゲルマンチオンの二量体生成物 4 が得られた。これは、途中で生成したゲルマンチオン 3 がこの反応条件下では不安定で二量化したためと考えられる。よって *t*-Bu 基よりさらにかさの高い 2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル基 (Tip 基) を用いてジヒドロゲルマン 5 を合成し、*t*-Bu 基を用いた場合と同様の方法でテトラチアゲルモラン 6 を合成しようと試みたが、出発物質である 5 を回収した。これは *t*-Bu 基をさらにかさの高い Tip 基に変えたことで立体障害が大きくなり、リチウム試剤が近づきにくく、リチオ化されなかったためと考えられる。そこで 5 を過剰量の単体硫黄と無溶媒で加熱し、直接反応させたところ、6 を合成することができた。現在、6 の脱硫によるゲルマンチオン 7 の単離について検討しており、その後酸化してゲルマノン 8 を合成する予定である。

