

# かさ高いボウル型置換基を有する有機ケイ素化合物の合成と構造

竹内真由美, 竹中 恵子, 岡崎 廉治  
日本女子大学理学部物質生物科学科

(2005年12月27日受理)

**要 旨** かさ高いボウル型置換基である Bmt 基をもつケイ素化合物 5 – 17,  $\text{BmtSiHR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3, t\text{-Bu}, 1\text{-adamantyl}, \text{Ph}, 1\text{-および} 2\text{-naphthyl}, 4\text{-}t\text{-Bu-1-naphthyl}, 9\text{-anthranyl}, \text{OCH}_3$ ) の合成を行った。これらの化合物の Bmt 基中の中央の芳香環とテルフェニルを結ぶメチレン基, テルフェニル部分のメチル基, 中央の芳香環の芳香族水素の  $^1\text{H NMR}$  およびその温度可変 NMR を測定し, その結果から中央の芳香環の炭素とケイ素の間の結合の束縛回転について議論した。化合物 11 ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 1\text{-naphthyl}$ ), 12 ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-}t\text{-Bu-1-naphthyl}$ ), 15 ( $\text{R}^1 = t\text{-Bu}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ), 17 ( $\text{R}^1 = 1\text{-adamantyl}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) の場合には室温において束縛回転が見出された。化合物 6 ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 2\text{-naphthyl}$ ), 11, 14 ( $\text{R}^1 = t\text{-Bu}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ) および 15 については X 線結晶構造解析を行い, 束縛回転との関係を明らかにした。

**キーワード** : かさ高い置換基, 有機ケイ素化合物, 束縛回転, 温度可変 NMR, X 線結晶構造解析

## 1. はじめに

これまで我々は, かさ高いボウル型置換基である 4-*t*-ブチル-2,6-ビス[(2,2',6,6'-テトラメチル-*m*-テルフェニル-2'-イル)メチル]フェニル基 (Bmt 基) を利用して様々な化合物の合成を行ってきた<sup>1)</sup>。Bmt 基は, その臭化物 BmtBr (2-プロモ-5-*t*-ブチル-1,3-ビス-[(2,2',6,6'-テトラメチル-*m*-テルフェニル-2'-イル)メチル]ベンゼン) の X 線結晶構造解析により, Fig. 1 に模式的に示すようにほぼ bowl 型構造で *m*-テルフェニルユニットが中央の官能基を取り囲んでいる<sup>1)</sup>。そのため, 中央の官能基部分 X が効果的に立体保護されており, その立体保護効果

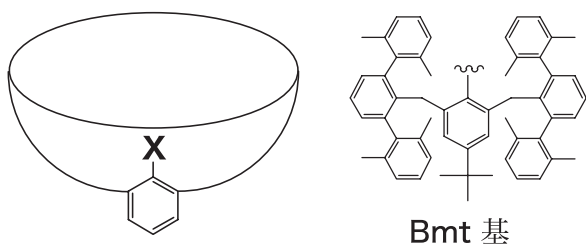


Fig. 1. Schematic drawing of BmtX

Contribution No.: CB 05-6

により二量化などを妨げ, 様々な不安定化合物を安定化して単離することが可能となる。実際, これまで Bmt 基の立体保護効果を活用して, 高反応性化学種であるスルフェン酸<sup>2)</sup>, スルフェニルヨージド<sup>3)</sup>, *S*-ニトロソチオール<sup>4)</sup>, セレネン酸<sup>5)</sup> の単離に成功している。また, ニトロアレーン BmtNO<sub>2</sub> がアルキルリチウムとの反応で示す特異な反応性についても研究した<sup>6)</sup>。

本研究では, Bmt 基のもつ特異な反応空間についての研究の一環として, Bmt 基上にさまざまな大きさのシリル置換基 SiHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> を導入した化合物の合成およびその構造的特徴, 特に Bmt 基の炭素原子とシリル置換基のケイ素原子間の結合の束縛回転について検討した。

## 2. かさ高いボウル型置換基 (Bmt 基) を有する有機ケイ素化合物の合成

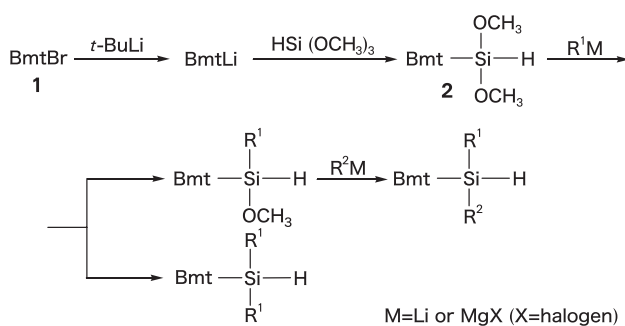
Bmt 基を有する有機ケイ素化合物は以下の経路を用いて合成した。

BmtBr (1) を出発物質として *t*-ブチルリチウムでこれをリチオ化し, トリメトキシシランとの反応により 2 とし, 引き続いてリチウム試剤または Grignard 試剤を反応させることによって様々な置換基を導入した。このとき, 置換基 R<sup>1</sup> の大きさがある程度大きいと 1 つだけが導入され, 小さいと 2 つ導入された化合物が得られた。

Table 1. Synthesis of organosilicon compounds  $\text{BmtSiHR}^1\text{R}^2$ 

Compound	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Synthetic method <sup>a</sup>
5	Ph	Ph	PhMgBr or PhLi
6	2-Naph	2-Naph	2-NaphLi
7	Ph	OH <sup>b</sup>	PhMgBr
8	2-Naph	OH <sup>b</sup>	2-NaphMgBr
9	2-Me-1-Naph	OCH <sub>3</sub>	2-Me-1-NaphLi
10	9-Anth	OCH <sub>3</sub>	9-AnthLi
11	1-Naph	1-Naph	1-NaphLi
12	4- <i>t</i> -Bu-1-Naph	4- <i>t</i> -Bu-1-Naph	4- <i>t</i> -Bu-1-NaphLi
13	<i>t</i> -Bu	4- <i>t</i> -Bu-1-Naph	<i>t</i> -BuLi + 4- <i>t</i> -Bu-1-NaphLi
14	<i>t</i> -Bu	OCH <sub>3</sub>	<i>t</i> -BuLi
15	<i>t</i> -Bu	CH <sub>3</sub>	14 + CH <sub>3</sub> Li
16	1-Ad	OCH <sub>3</sub>	1-AdLi
17	1-Ad	CH <sub>3</sub>	16 + CH <sub>3</sub> Li

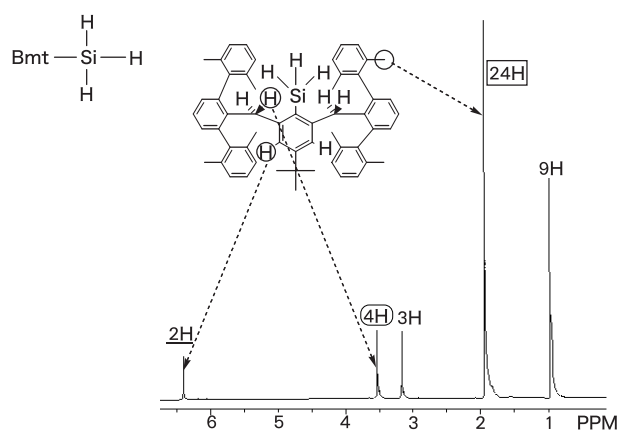
<sup>a</sup>Naph = naphthyl, Anth = anthranyl, Ad = adamantyl. <sup>b</sup>Formed by hydrolysis of  $\text{BmtSiHR}^1(\text{OCH}_3)$  ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$  or 2-Naph)



1つだけ導入されたものはさらにリチウム試剤などと反応させることにより、もう1つ適当な大きさの別の置換基を導入することができた。合成した化合物を Table 1 に示す。

### 3. Bmt 基を有する有機ケイ素化合物の構造

炭素-炭素単結合は基本的には自由回転をしているが、特殊な環境下ではその回転を束縛し、回転異性体を単離できることが報告されている<sup>7, 8)</sup>。しかし、ケイ素まわりの結合距離が長いとケイ素-ケイ素単結合は勿論のこと、炭素-ケイ素単結合においても回転異性体を単離した例はない。本研究では、Bmt 基のかさ高さの特異な構造に着目し、Fig. 1 の X として、種々のかさ高さをもつ置換基  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  がケイ素上に結合したシリル基  $\text{SiHR}^1\text{R}^2$  を選ぶことにより、炭素-ケイ素単結合の束縛回転が実現できるか、また炭素-ケイ素単結合に関する回転異性体の単離が可能かどうかを検討した。束縛回転の有無および程度を知る方法として、<sup>1</sup>H NMR および温度可変 NMR を用いた。

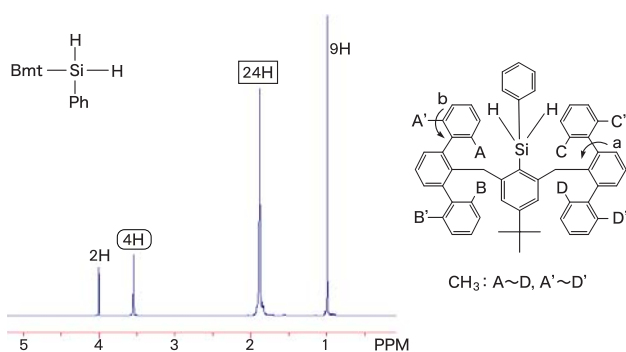
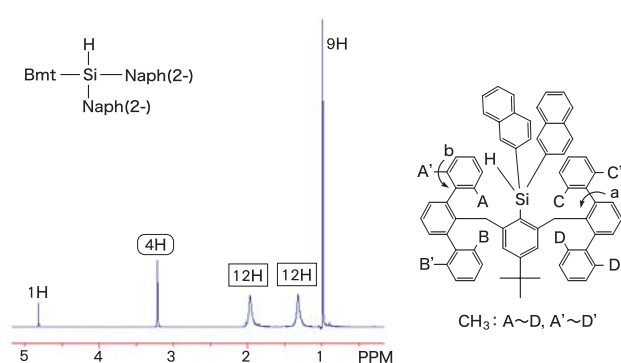
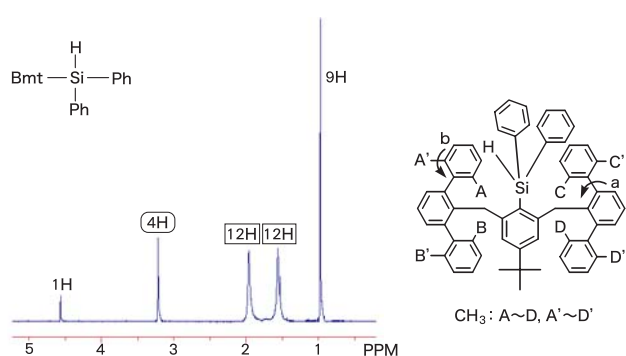
Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 3

まず比較のために、Bmt 基がついたケイ素化合物の中で最も単純で置換基のかさ高さの少ない  $\text{BmtSiH}_3$  (3)<sup>9)</sup> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを Fig. 2 示す。

$\text{BmtSiH}_3$  (3) では、*m*-テルフェニルユニットについてのメチル基の24個のプロトンおよびベンジル位の4つのプロトンはそれぞれ全て同じ環境にあるために、2 ppm および3.5 ppm 付近に鋭い一重線のピークを与える。以下で述べる化合物の NMR スペクトルでは、主にこの2つのピークに特に注目して議論する。

次にフェニル基が1つ置換した  $\text{BmtSiH}_2\text{Ph}$  (4)<sup>9)</sup> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを Fig. 3 に示す。

この NMR スペクトルを見ると、 $\text{BmtSiH}_3$  と比べてメチル基のピークが大分広幅化して低くなっている。このことから、ケイ素上にフェニル基が1つ入ることにより Bmt 基を構成する *m*-テルフェニル部分での結合の回転

Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4Fig. 5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 6Fig. 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5

a (Fig. 4 参照) が束縛され始め, 3 の場合に比べゆっくりと回っていることが分かる。

$\text{BmtSiHPh}_2$ (5) の NMR スペクトルを Fig. 4 に示す。

このスペクトルで, **Bmt** 基のベンジル位の 4 つのプロトンは全て同じ環境下にあるため 1 本の一重線として現れているが, メチル基の 24 個のプロトンは 1.5 ppm と 2 ppm 付近に幅広い一重線として, 12H ずつ 2 本に分かれて現れている。これは, ケイ素上にフェニル基が 2 つ導入されたことによりボウル内が非常に混みあい, その影響で **Bmt** 基の *m*-テルフェニルユニット内のフェニル基をつなぐ結合 a が回転できなくなったために上側のメチル基 A~D と下側のメチル基 A'~D' が区別されるようになったからであり, さらに個々のメチル基の回転 b の速度も遅くなり始めているためにそれぞれが広幅化しているものと思われる。フェニル基が 1 つの場合は多少広幅化しているもののまだメチル基は 1 本であったが, 2 つ入ることにより一気にボウル内が混みあい, ボウルの上下のメチル基が区別されるようになることが分かった。

$\text{BmtSiH(2-Naph)}_2$ (6) の NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。

この NMR スペクトルから, 基本的に 5 と同様のスペクトルであることが分かる。しかし, A~D, A'~D' のメチル基のピークは, 5 の場合に比しやや広幅化してお

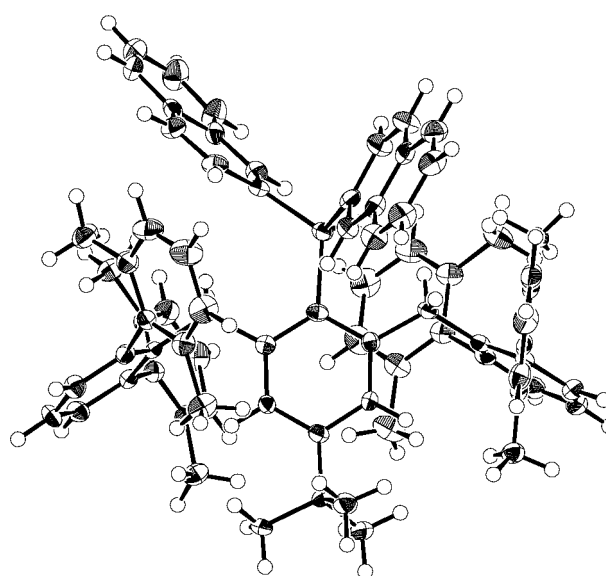


Fig. 6. ORTEP drawing of 6

り, 結合 b の回転が 5 の場合より遅くなっていることが分かる。これは 2-ナフチル基の方がフェニル基より大きいことと一致している。

6 の X 線結晶構造解析の結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 の ORTEP 図から, 6 は比較的高い置換基であるナフチル基が 2 つも入ることにより非常に混みあった分子となり, 平面構造のナフチル基のうちの 1 つが 2 つのテルフェニルユニットの間に挟まれた形が最も安定な立体配座であることが分かる。

$\text{BmtSiH(Ph)(OH)}$ (7) の NMR スペクトルを Fig. 7 に示す。

この NMR スペクトルを見ると, **Bmt** 基のベンジル位の 4 つのプロトン  $\text{H}_a \sim \text{H}_d$  は AB 四重線として現れている。これはケイ素上の 4 つの置換基が全て異なっており, 不斉中心となっているためである。この不斉中心の存在により  $\text{H}_a$  と  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  と  $\text{H}_d$  の環境はそれぞれ常に異なり, お互いにカップリングするため, AB 四重線と

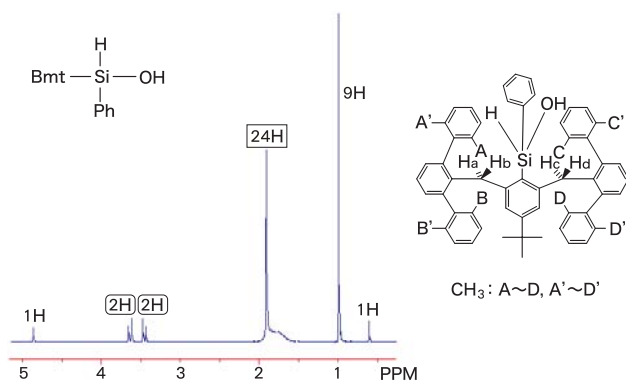


Fig. 7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 7

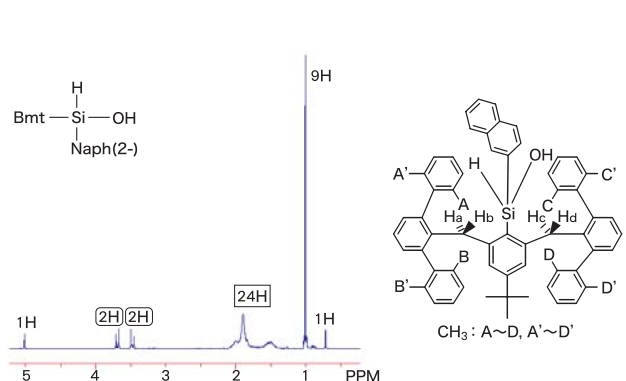


Fig. 8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 8

なる。しかしケイ素と Bmt 基の炭素の結合は自由回転しているため、左右の環境すなわち  $\text{H}_a$  と  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_b$  と  $\text{H}_c$  の環境はそれぞれ同じとなるので、AB 四重線は 1 組のみ現れる。

BmtSiH(2-Naph)(OH)(8) の NMR スペクトルを Fig. 8 に示す。

8 も 7 と同様に不斉中心が存在するため、ベンジル位の 4 つのプロトンは 1 組の AB 四重線として観察される。メチル基のピークは複雑に広幅化しており、詳しく解析するのは困難であるが、フェニル基から 2-ナフチル基へ少しかさ高くなったことにより、より Bmt 基内の結合の回転が阻害されてきて、適度に遅い速度で回転しているものと思われる。

BmtSiH(2-Me-1-Naph)(OMe)(9) の NMR スペクトルを Fig. 9 に示す。

9 も不斉中心があるため、7 と同じ理由で Bmt 基のベンジル位の 4 つのプロトンは 1 組の AB 四重線として現れている。また *m*-テルフェニル部分のメチル基は 4 本の鋭い一重線となっている。これは、ボウル内がさらに混みあうことによりテルフェニルの骨格が固定され、上下のメチル基が区別されているうえにベンジル位の 4 つのプロトンと同じ理由で手前側と向こう側のメチル基

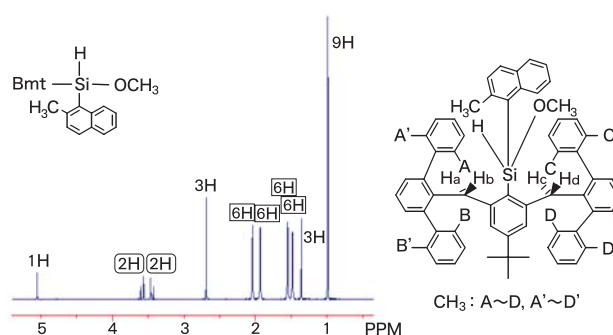


Fig. 9.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9

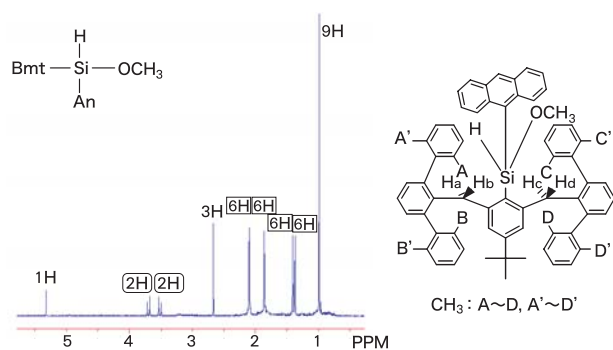


Fig. 10.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10

も区別されるため、A と D, B と C, A' と D', B' と C' の 4 種類のピークが現れると考えられる。7 や 8 に比べかさが大きくなっているため、それだけテルフェニル骨格がしっかり固定されるようになり、4 種類のプロトンの環境が明確に異なってきたために、はっきりと 4 本の鋭いピークに分かれたものと思われる。1.5 ppm 付近の 2 本のピークは化学シフト差が小さいことから下側のメチル基、2 ppm 付近の 2 本のピークは上側のメチル基のプロトンに帰属されるものと考えられる。

BmtSiH(An)(OCH<sub>3</sub>)(10) (An=9-アントリル) の NMR スペクトルを Fig. 10 に示す。

この NMR スペクトルを見ると、9 と同様、不斉中心の存在のためにベンジル位は 1 組の AB 四重線、メチル基は 4 本の鋭いピークとなっているため、10 も基本的には 9 と似た構造的特徴を持っていると考えられる。このことから 2-メチル-1-ナフチル基と 9-アントリル基はほぼ同程度の立体効果を持っていることが分かる。この場合も 1.4 ppm 付近の化学シフト差が小さい 2 本のピークは下側のメチル基、2 ppm 付近の 2 本のピークは上側のメチル基のプロトンに帰属されるものと考えられる。

BmtSiH(1-Naph)<sub>2</sub>(11) の NMR スペクトルを Fig. 11 に示す。

11 は不斉中心がないため、本来ならば 6 などと同様、

ベンジル位の4つのプロトンは鋭い一重線となるはずである。しかし実際には、興味深いことに Fig. 11 のよう

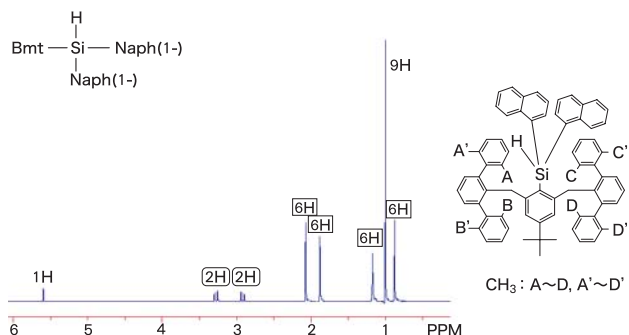


Fig. 11.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 11

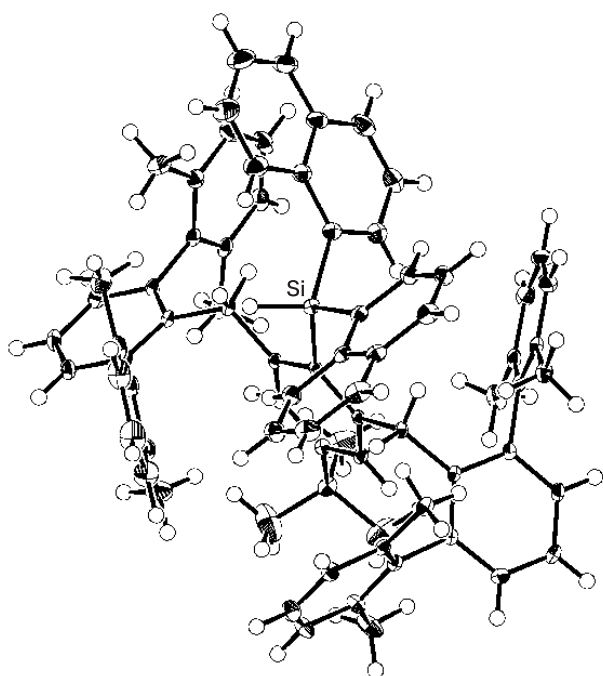


Fig. 12. ORTEP drawing of 11

に AB 四重線となっている。このことは、この化合物ではボウル内にかさの大きい置換基がついたことにより、ケイ素と Bmt 基の炭素の結合における束縛回転が起きていることを示している。

11 の X 線結晶構造解析の結果を Fig. 12 に示す。

Fig. 12 の ORTEP 図から、11 は非常に混み合った分子になっており、ナフチル基のうちの1つが2つのテルフェニルユニットにはさまれた形が最も安定な立体配座となっていることが分かる。これを Newman 投影式により模式的に表すと Fig. 13 のようになる。

次に、Fig. 13 においてケイ素とその真下にある炭素の結合の回転について考えてみると、1-Naph 基は比較的大きな置換基であるうえにケイ素上に2つもついていることから、テルフェニルユニットの上を越えて回転するにはかなりの立体障害があるものと思われる。もしこの Si-C 結合が完全に自由に回転しているのならば、ベンジル位の4つのプロトンは鋭い1本のピークとなるはずである。しかし Fig. 11 のように AB 四重線になるということは、どこかに非対称性が出ているからと思われる。逆にもし、Fig. 13 の立体配座のまま完全に固定されているのならば、ベンジル位の4つのプロトンと8つのメチル基は全て異なる環境となり、AB 四重線は2

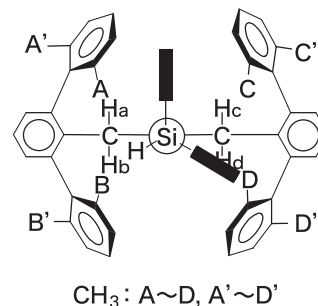
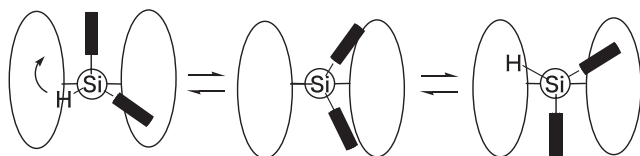


Fig. 13. Schematic drawing of the most stable conformation of 11

Route 1



Route 2

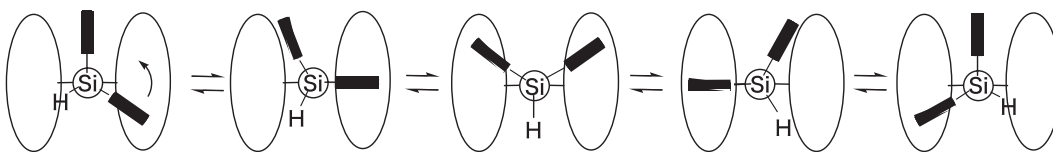


Fig. 14. Two possible routes for the hindered rotation of 11

組、メチル基は 8 本現れるはずである。しかし実際には AB 四重線は 1 組、メチル基は 4 本しか現れていない。このことから、ある一部分でのみ回転が起こっていると考えられる。

Fig. 14 に、安定な立体配座を行き来する束縛回転の 2 つの可能性を示す。

最も安定な立体配座は、Fig. 13 のようにナフチル基のうちの 1 つが 2 つのテルフェニルユニットにはさまれた形であり、Fig. 14 では Route 1, 2 の両端の形に当たる。これらの立体配座を行ったり来たりするには、Route 1 のように 2 つのナフチル基が同時に同じテルフェニルユニットの上を越える過程と、Route 2 のように 2 つのナフチル基がそれぞれ別のテルフェニルユニットの上を越える過程があり得る。しかし、Route 1 のように 2 つのナフチル基が同時に同じテルフェニルユニットの上を越える過程はエネルギー障壁が高いため、Route 2 のみが起こっているものと考えられる。Route 2 の過程が均等化されると中央の形となり、上下では異なるが左右では同じ環境となり、1 組の AB 四重線という結果と一致する。メチル基についても同様である。メチル基の帰属は、0.9 ppm と 2.1 ppm 付近のピークのうち、それぞれ外側の 2 本のピークが上側のメチル基で、1.2 ppm と 1.9 ppm 付近のそれぞれ内側の 2 本のピークが下側のメチル基と考えられる。上側の 2 種類のメチル基は環境がかなり異なってくるために化学シフト差が大きく現れており、下側の 2 種類のメチル基は上側の 2 つに比べ環境の差は小さいために化学シフト差は狭くなっているものと思われる。

炭素-ケイ素結合まわりの回転の活性化自由エネルギーを求めるため、1,1,2,2-テトラクロロエタン- $d_2$  を溶媒とし、室温から 119 °C までの範囲で 11 の温度可変  $^1\text{H}$  NMR を測定した。

昇温していったところ、AB 四重線は 104 °C でコアレスし、その後だんだん鋭い 1 本のピークに近づいた。このことから、昇温によりナフチル基がテルフェニルユニットの上を自由に回転できるようになったことが分かる。式 (1)<sup>10</sup> を用いてこの過程の活性化自由エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  を求めたところ、76 kJ mol<sup>-1</sup> と計算された。

$$\Delta G^\ddagger = 19.14T_c(9.97 + \log T_c / \delta\nu) \quad (1)$$

$$T_c = 377 \text{ K}, \quad \delta\nu = 101 \text{ Hz}$$

BmtSiH(4-*t*-Bu-1-Naph)<sub>2</sub>(12) の NMR スペクトルを Fig. 15 に示す。

1 組の AB 四重線と 4 つの一重線が現れるという結果から、12 においてもやはりケイ素-炭素結合は 11 と同様の束縛回転をしていることが分かった。しかし、ベンジル位の 4 つのプロトンのピークである AB 四重線も 4

本のメチル基のピークもかなり幅広化していることから、12 よりも大きな置換基をボウル内に入れたことによりさらに立体的に混みあい、束縛回転の速度が大分ゆっくりになってきていることが分かる。0.9 ppm と 2.1 ppm 付近の比較的鋭い 2 本のピークは上側のメチル基、1.2 ppm と 1.8 ppm 付近の幅広い 2 本のピークは下側のメチル基と考えられる。ボウル内に非常にかさの大きい置換基がついたために Bmt 基の上側が開き、下側はその影響を受けてメチル基自身の回転の速度がゆっくりになったことにより広幅化する。一方、上側のメチル基はボウル内部にあるケイ素-炭素結合が回転する際にひっかかって同時に回転するため、下側のメチル基よりも速く回転している。そのため比較的鋭いピークになっているものと思われる。

BmtSiH(4-*t*-Bu-1-Naph)(*t*-Bu)(13) の NMR スペクトルを Fig. 16 に示す。

13 は不斉中心を持つ化合物であり、これまで示した中で最もかさ高い化合物であると考えられる。しかし、ベンジル位の 4 つのプロトンは、多少形が崩れているものの、やはり 1 組の AB 四重線となっている。もしケイ素-炭素結合の回転が完全に止まっているならば、4 つのプロトンは全て異なる環境となり、AB 四重線は 2 組現れるはずなので、やはりケイ素-炭素結合の回転は完全には止まっていないことが分かる。しかし 12 と同様、ベン

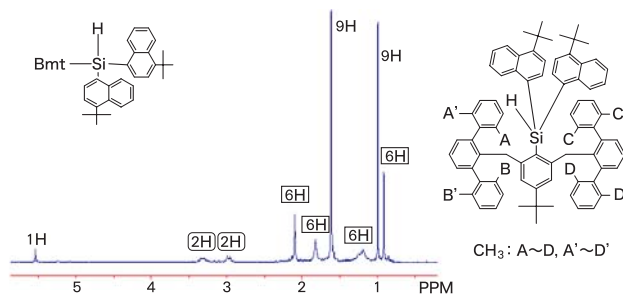


Fig. 15.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 12

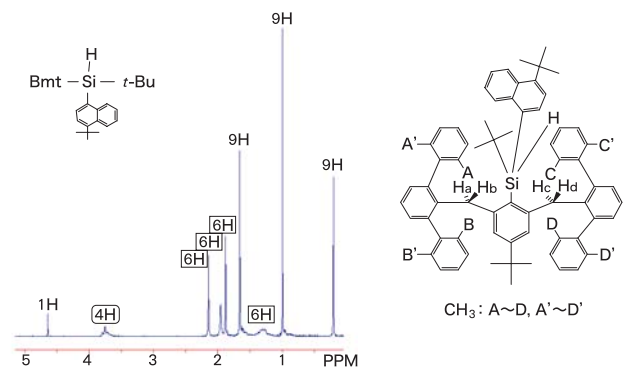


Fig. 16.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 13

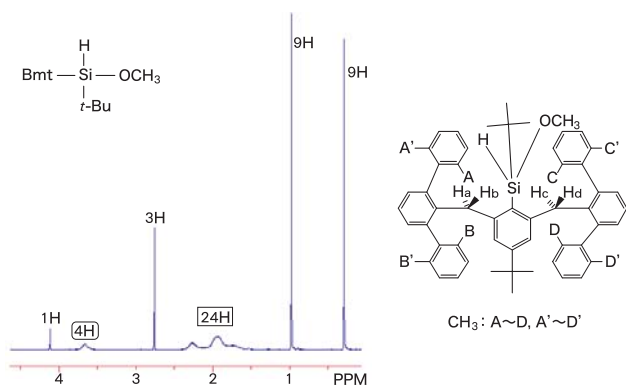


Fig. 17.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 14

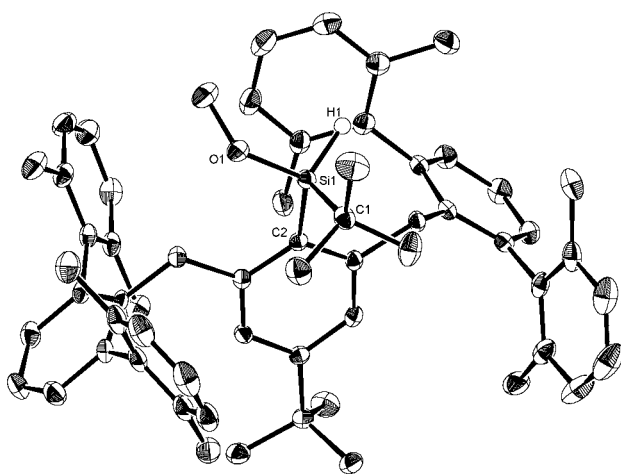


Fig. 18. ORTEP drawing of 14

ジル位の4つのプロトンのピークである AB 四重線も4本のメチル基のピークもかなり広幅化していることから、非常に大きな置換基をボウル内に入れたことにより束縛回転の速度がかなり減少しているものと思われる。

12の場合に述べたとおなじ理由で、1.9 ppm と 2.2 ppm 付近の比較的鋭い2本のピークは上側のメチル基、1.3 ppm と 2 ppm 付近の幅広い2本のピークは下側のメチル基に帰属できると考えられる。

$\text{BmtSiH}(t\text{-Bu})(\text{OCH}_3)$ (14) の NMR スペクトルを Fig. 17 に示す。

この14の NMR スペクトルを見ると、ベンジル位のプロトンもメチル基のプロトンもかなり幅広くなっている。14も13と同様、不斉中心を持つ化合物であるため、完全に回転が止まっていなくても本来ベンジル位のプロトンは AB 四重線となるはずである。しかしこの場合、Fig. 17 のような幅広いピークとなっている。これは *t*-ブチル基が非常にかさ高い置換基であるため、14の ORTEP 図 (Fig. 18) を見ても分かるように *t*-ブチル基が2つのテルフェニルユニットに挟まれた形が最も安定となり、

ケイ素-炭素結合の回転が止まり始めており、1組の AB 四重線から2組の AB 四重線に分かれる途中の状態であると考えられる。

Fig. 18 から、一番かさの大きい *t*-ブチル基が2つのテルフェニルユニットに挟まれた立体配座が一番安定となっていることが分かる。手前側は *t*-ブチル基が入り込んでいるために2つのテルフェニルユニットの間が開き、向こう側の間が狭くなっている。

$\text{BmtSiH}(t\text{-Bu})(\text{CH}_3)$ (15) の NMR スペクトルを Fig. 19 に示す。

この NMR スペクトルを見ると、ベンジル位の4つのプロトンは2組の AB 四重線として現れている。このことから15では NMR のタイムスケールにおいて、ケイ素と Bmt 基の炭素の結合の回転が止まっていることが分かった。この事実と一致して、ケイ素置換基のついた中央のベンゼン環の芳香族プロトンも2本の一重線として観測された。メトキシ基がメチル基になることによって、よりボウル内が一層立体的に混みあい、回転が止まったと考えられる。

Fig. 20 に15の X線結晶構造解析の結果を示す。

この ORTEP 図から、14と同様、*t*-ブチル基が2つのテルフェニルユニットに挟まれたコンホメーションが一

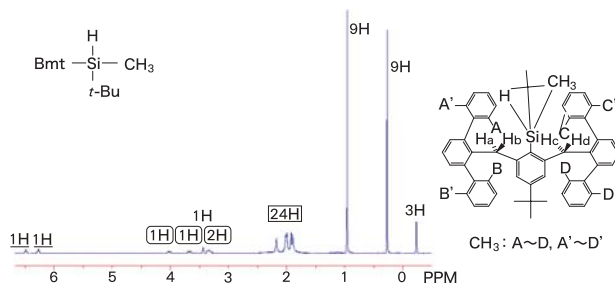


Fig. 19.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 15

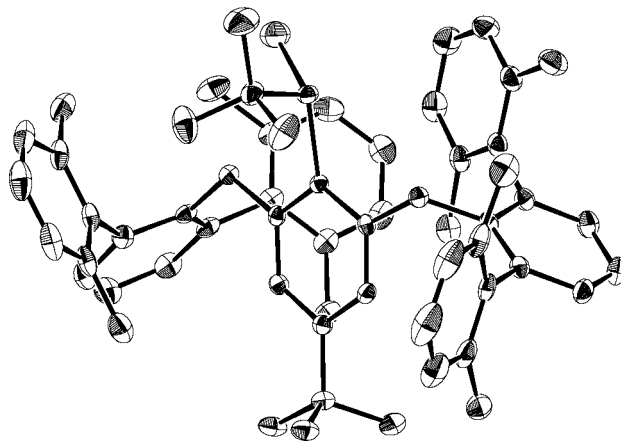


Fig. 20. ORTEP drawing of 15

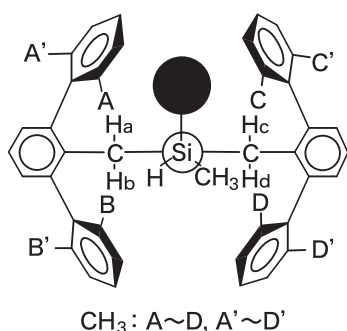


Fig. 21. Schematic drawing of 15

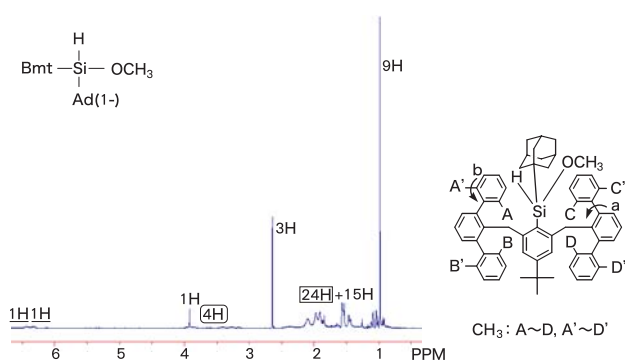


Fig. 22. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 16

番安定となっていることが分かる。手前側に出ている *t*-ブチル基がかさ高いため、左側のテルフェニルユニットは立体反発によって向こう側に押しやられている。

15の温度可変 NMR を室温から 120 °C の範囲で測定した。

Bmt 基の中央のベンゼン環についた 2 つのは、室温では 2 本の一重線であったが、約 60 °C でコアレスした。式 (1) および  $T_c=333\text{K}$ ,  $\delta\nu=115\text{Hz}$  を用いて活性化自由エネルギーを計算したところ、 $66\text{kJ mol}^{-1}$  となり、回転異性体を単離するにはまだ小さい値であることが分かった。この活性化エネルギーの値は、11 の値よりも小さい。このことから、束縛回転の割合はむしろ 11 の方が大きいことが分かる。

また、15 と同じく *t*-ブチル基の入っている 13 では、15 よりもさらにかさ高いにも関わらず AB 四重線が 1 組しか現れておらず、NMR のタイムスケールにおいてもケイ素-炭素結合の回転が止まっていない。この理由は次のように考えられる。メチル基は *t*-ブチル基に比べてかなりかさ小さいので、*t*-ブチル基が 2 つのテルフェニルユニットの間に挟まれた Fig. 21 のような形が十分安定となり、NMR のタイムスケールにおいて回転が止まっているが、13 の場合には 4-*t*-ブチル-1-ナフチル基がメチル基に比べて比較的かさ大きいいため、Fig. 21

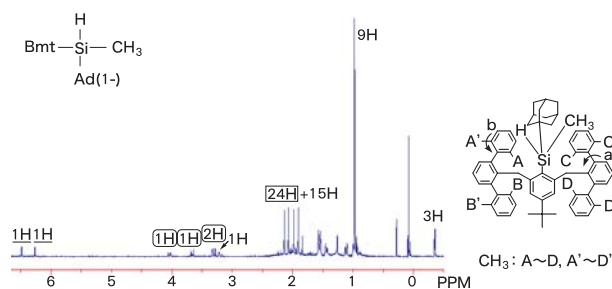


Fig. 23. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 17

のような形がより不安定となり、15 と比べて活性化エネルギーが小さくなっている。

BmtSiH(1-Ad)(OCH<sub>3</sub>)(16) の NMR スペクトルを Fig. 22 に示す。

この NMR スペクトルを見ると、Bmt 基のベンジル位およびメチル基のプロトンはかなり幅広くて複雑に現れている。また、中央のベンゼン環についた 2 つのプロトンは幅広い 2 本のピークとなっており、2 つのプロトンの環境が異なり始めていることが分かる。BmtSiH(*t*-Bu)(OCH<sub>3</sub>)(14) では幅広い 1 本のピークであったため、*t*-ブチル基を 1-アダマンチル基にしたことによりかなりかさ高くなり、メトキシ体においてもすでにケイ素と Bmt の炭素との結合の回転が止まり始めたと考えられる。

BmtSiH(1-Ad)(CH<sub>3</sub>)(17) の NMR スペクトルを Fig. 23 に示す。

この NMR スペクトルを見ると、ベンジル位の 4 つのプロトンを示す 1 組の AX 四重線と 1 組の 2 本の幅広い一重線、およびベンゼン環に直接ついた 2 つのプロトンを示す 2 本の一重線はそれぞれ 15 よりも鋭く現れている。またメチル基は 8 種類に分かれており、4 本は鋭く現れ、4 本は広幅化しているものと考えられる。このことから 17 では 15 に比べてよりケイ素-炭素の結合の回転が束縛されていることが分かった。

17 の温度可変 NMR を室温から 130 °C までの範囲で測定した。15 と同様、Bmt 基の中央のベンゼン環についた 2 つのプロトンのピークに注目して見たところ、約 80 °C でコアレスした。式 (1) および  $T_c=353\text{K}$ ,  $\delta\nu=63\text{Hz}$  を用いて活性化自由エネルギーを計算したところ、 $72\text{kJ mol}^{-1}$  となり、15 と比べて大きくなった。

#### 4. ま と め

かさ高いボウル型置換基である Bmt 基を有するケイ素化合物 (5)-(12), BmtSiHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=アルキル, アリール, OH, OCH<sub>3</sub>), を合成した。これらの化合物の <sup>1</sup>H NMR から Bmt 基の中央の芳香環の炭素とケイ素との結合の束縛回転についていくつかの興味ある知見を得た。ケイ素上の置換基 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>が大きくなると Bmt 基中



のテルフェニル上のメチル基が非等価になり、かつ大きさにより広幅化の程度が異なることがわかった。 $R^1=R^2=1$ -ナフチル基のときには、4種の異なるテルフェニル上のメチル基が観測されるほか、中央の環とテルフェニルを結ぶメチレン基が非等価となった。このことから炭素-ケイ素の束縛回転の存在が示された。また、同様の束縛回転は、 $R^1=R^2=4$ -*t*-Bu-1-ナフチル、 $R^1=t$ -Bu、 $R^2=CH_3$ および $R^1=1$ -アダマンチル、 $R^2=CH_3$ でも観測された。

化合物 6 ( $R^1=R^2=2$ -ナフチル)、11 ( $R^1=R^2=1$ -ナフチル)、14 ( $R^1=t$ -Bu、 $R^2=OCH_3$ )、15 ( $R^1=t$ -Bu、 $R^2=CH_3$ ) については X 線結晶構造解析を行い、それらの構造と  $^1H$  NMR から明らかにされた束縛回転との関連を議論した。

## 5. 謝 辞

本研究を行うにあたり、北里大学理学部箕浦真生博士に X 線結晶構造解析を、東京大学大学院理学系研究科狩野直和博士、小林潤司博士には X 線結晶構造解析、温度可変 NMR、 $^{13}C$  NMR、FAB-MS の測定をしていただいた。ここに深く感謝する。

## 実験の部

テトラヒドロフラン (THF) は、市販の無水 THF (関東化学株式会社) を、使用直前にアルゴン下でベンゾフェノンケチルより蒸留したものをを用いた。ウェットカラムクロマトグラフィー (WCC) は、Wakogel-C200 を、分取用薄層クロマトグラフィー (PTLC) は、Merck Silicagel 60 F<sub>254</sub> を用いた。分取用高速液体クロマトグラフィー (GPLC) は、溶媒にクロロホルムを用い、日本分析工業 LC-918 を使用し、カラムは JAI gel 1H+2H を使用した。 $^1H$  NMR スペクトルは、Bruker AM-400 を用いて測定した。溶媒は全て重クロロホルムを用い、化学シフトの値は、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として  $\delta$  値で表示した。質量スペクトルは JEOL JMS-AX 505W を、高分解能 FAB-MS は JEOL JMS-SX 102A を用いて測定した。融点測定には、YAZAWA MICRO MELTING POINT TYPE BY-1 を使用した。

臭化物 BmtBr (1)<sup>11</sup>、1-*t*-ブチルナフタレン<sup>12</sup>、1-アダマンチルリチウム<sup>13</sup> は論文の方法により合成した。

ケイ素化合物 BmtSiHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> 5-17 の合成については、化合物 14 および 15 を代表例として詳細を記した。

### BmtSiH(*t*-Bu)(OCH<sub>3</sub>)(14) の合成

アルゴン雰囲気下、10 ml 二つ口フラスコに真空乾燥しておいた BmtBr (200 mg, 0.25 mmol) を入れ、THF

(2.5 ml) を加えて溶解した。ドライアイスで  $-65^\circ C$  まで冷却した後、*t*-BuLi (0.47 ml, 0.7 mmol) を加え、 $-65^\circ C$  で 15 分攪拌した。トリメトキシシラン (127  $\mu$ l, 1 mmol) を加え、 $-65^\circ C$  で 30 分、 $-30^\circ C$  で 30 分、室温で 30 分攪拌した後、再び  $-65^\circ C$  まで冷却し、*t*-BuLi (1.3 ml, 2 mmol) を加え、 $-65^\circ C$  で 30 分、 $-30^\circ C$  で 30 分、室温で 30 分攪拌した。10% 塩化アンモニウム水溶液 (2 ml) を加え、THF を留去した後、ジクロロメタン (10 ml) で 3 回抽出した。水 (20 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して黄色アメ状物質を得た。これを PTLC (ヘキサン:ジクロロメタン=4:1) にかけて分離精製し、白色結晶 14 (122 mg, 58%) を得た。

14: 白色結晶 (ヘキサン), mp 260-262  $^\circ C$ ;  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.30 (s, 9H), 0.98 (s, 9H), 1.69-2.31 (br m, 24H), 2.76 (s, 3H), 3.66 (br s, 4H), 4.11 (s, 1H), 6.39 (s, 2H), 6.86-7.13 (br m, 16H), 7.35 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H).

$^{13}C$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  19.5 (s), 20.8 (q), 22.1 (q), 26.5 (q), 30.9 (q), 34.5 (t), 35.9 (t), 53.6 (q), 123.4 (s $\times$ 1, d $\times$ 1), 126.5 (d), 126.7 (s $\times$ 1, d $\times$ 1), 127.3 (d), 127.5 (s), 127.9 (d), 129.3 (d), 135.9 (s), 136.1 (s), 136.5 (s), 138.2 (s), 140.9 (s), 142.2 (s $\times$ 2), 147.3 (s), 148.7 (s).

Anal. Calcd for C<sub>61</sub>H<sub>70</sub>OSi: C, 86.47; H, 8.33%. Found: C, 86.30; H, 8.41%.

### BmtSiH(*t*-Bu)(CH<sub>3</sub>)(15) の合成

(Run 1, 2) アルゴン雰囲気下、14 (100 mg, 0.12 mmol) に THF (1.5 ml) を加えて溶解し、氷冷後 MeLi (2.4 mmol) を加えた。 $0^\circ C$  で 10 分、室温で一晩攪拌した後、10% 塩化アンモニウム水溶液 (2 ml) を加え、THF を留去した。ジクロロメタン (10 ml) で 3 回抽出して水 (20 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して粗結晶を得た。これを PTLC (ヘキサン:ジクロロメタン=4:1) により分離精製したところ、白色結晶 15 (43.8 mg, 44%) を得、原料として白色結晶 15 (18.9 mg, 18%) を回収した。

15: 白色結晶 (エタノール), mp 252-253  $^\circ C$ ;  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -0.23 (d,  $J=3.8$  Hz, 3H), 0.27 (s, 9H), 0.96 (s, 9H), 1.77-2.38 (br m, 24H), 3.29-3.37 (br m, 2H), 3.43-3.45 (m, 1H), 3.68 (br d,  $J=13.9$  Hz, 1H), 4.02 (br d,  $J=11.8$  Hz, 1H), 6.27 (br s, 1H), 6.49 (br s, 1H), 6.77-7.42 (br m, 18H).

$^{13}C$  NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -3.0 (q), 17.2 (q),

- 18.2 (s), 20.2 (q), 20.7 (q), 20.8 (q), 21.8 (q), 27.8 (q), 28.4 (q), 29.7 (q), 30.8 (q), 31.2 (q), 34.3 (s), 34.5 (q), 36.1 (t), 37.6 (t), 121.6 (d), 122.6 (d), 123.3 (d), 125.6 (d), 126.0 (d), 126.4 (d), 126.6 (d), 126.7 (d), 126.8 (d), 126.9 (d), 127.2 (d), 127.3 (d), 127.5 (d), 127.9 (d), 128.0 (d), 128.3 (d), 128.4 (d), 128.9 (d), 129.1 (d), 129.3 (d), 129.35 (s), 129.43 (d), 135.8 (s), 136.0 (s), 136.1 (s), 136.9 (s), 137.26 (s), 137.33 (s), 137.9 (s), 138.0 (s), 139.3 (s), 140.7 (s), 140.8 (s), 140.9 (s), 141.1 (s), 141.3 (s), 141.4 (s), 142.2 (s), 142.5 (s), 142.7 (s), 146.4 (s), 146.4 (s), 147.5 (s), 148.1 (s), 148.3 (s), 148.7 (s).  
Anal.Calcd for C<sub>61</sub>H<sub>70</sub>Si: C, 88.13; H, 8.49%. Found: C, 87.89; H, 8.56%.
- 5: 白色結晶 (ヘキサン), mp 230-234 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.97 (s, 9H), 1.56 (br s, 12H), 1.96 (br s, 12H), 3.22 (s, 4H), 4.57 (s, 1H), 6.35 (s, 2H), 6.72-7.59 (m, 28H).  
<sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 20.6 (q), 21.6 (q), 30.8 (q), 34.5 (s), 38.2 (t), 123.5 (d), 126.4 (s), 126.5 (d), 126.6 (d), 127.3 (d), 127.5 (d), 127.8 (d), 128.5 (d), 129.1 (d), 135.2 (d), 135.9 (s), 136.0 (s), 136.3 (s), 137.9 (s), 140.7 (s), 142.0 (s), 146.8 (s), 149.0 (s).
- 6: 白色結晶 (ヘキサン), mp 258-261 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.99 (s, 9H), 1.32 (br s, 12H), 1.97 (br s, 12H), 3.21 (s, 4H), 4.82 (s, 1H), 6.36 (s, 2H), 6.72-7.80 (m, 32H).  
<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 20.3 (q), 21.6 (q), 30.8 (q), 34.5 (s), 38.3 (t), 123.5 (d), 125.5 (d), 126.2 (s), 126.3 (d), 126.5 (d), 126.6 (d), 127.1 (d), 127.3 (d), 127.4 (d), 127.6 (d), 128.3 (d), 128.9 (d), 131.3 (d), 132.9 (s), 133.6 (s), 133.7 (s), 135.8 (s), 136.1 (d), 136.2 (s), 137.8 (s), 140.6 (s), 142.0 (s), 146.9 (s), 149.2 (s).  
Anal.Calcd for C<sub>76</sub>H<sub>72</sub>Si: C, 90.07; H, 7.16%. Found: C, 90.25; H, 7.44%.
- 7: 白色結晶 (エタノール), mp 255-257 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.60 (s, 1H), 0.99 (s, 9H), 1.75 (br s, 6H), 1.91 (s, 18H), 3.45 and 3.63 (ABq, J=15.7 Hz, 4H), 4.86 (s, 1H), 6.43 (s, 2H), 6.84-7.33 (m, 18H).  
<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 20.5 (q), 21.2 (q), 30.9 (q), 34.6 (s), 36.0 (t), 123.3 (d), 126.6 (d), 127.2 (d), 127.6 (d), 127.9 (d), 128.3 (s), 129.0 (d), 129.2 (d), 132.9 (d), 133.6 (d), 136.3 (s), 136.4 (s), 137.7 (s), 140.9 (s), 141.9 (s), 147.1 (s), 147.5 (s), 150.3 (s).  
High-resolution FAB-MS: Observed m/z 852.4726; Calcd for C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>OSi: [M]<sup>+</sup> 853.2726.  
Anal.Calcd for C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>OSi: C, 87.27; H, 7.56%, C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>OSi·1/2H<sub>2</sub>O: C, 86.36; H, 7.60%. Found: C, 86.19; H, 7.45%.
- 8: 白色結晶; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.72 (d, J=1.5 Hz, 1H), 1.01 (s, 9H), 1.44-2.18 (br m, 24H), 3.47 and 3.69 (ABq, J=15.8 Hz, 4H), 5.02 (s, 1H), 6.45 (s, 2H), 6.75-7.84 (m, 25H).
- 9: 白色結晶; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.99 (s, 9H), 1.36 (s, 3H), 1.48 (s, 6H), 1.55 (s, 6H), 1.93 (s, 6H), 2.04 (s, 6H), 2.69 (s, 3H), 3.45 (d, J=15.8 Hz, 2H), 3.58 (d, J=16.3 Hz, 2H), 5.05 (s, 1H), 6.40 (s, 2H), 6.86 (d, J=7.9 Hz, 4H), 6.92 (d, J=7.7 Hz, 5H), 6.99-7.06 (m, 8H), 7.31 (t, J=7.5 Hz, 3H), 7.38 (t, J=7.1 Hz, 1H), 7.69 (d, J=8.9 Hz, 1H), 7.76 (d, J=8.3 Hz, 1H), 8.20 (d, J=8.7 Hz, 1H).  
FAB-MS: Observed m/z 929.5141; Calcd for C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>OSi: [M-H]<sup>+</sup> 929.5118.
- 10: 黄色結晶, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.99 (s, 9H), 1.37 (s, 6H), 1.41 (s, 6H), 1.86 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 3.52 and 3.70 (ABq, J=15.8 Hz, 4H), 5.32 (s, 1H), 6.44 (s, 2H), 6.74-7.41 (m, 22H), 7.77 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.96 (d, J=8.4 Hz, 2H), 8.45 (s, 1H).
- 11: 白色結晶 (酢酸エチル), mp 349-351 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88 (s, 6H), 1.00 (s, 9H), 1.17 (s, 6H), 1.88 (s, 6H), 2.07 (s, 6H), 2.92 and 3.28 (ABq, J=16.3 Hz, 4H), 5.60 (s, 1H), 6.28 (d, J=6.1 Hz, 2H), 6.36 (s, 2H), 6.60-7.52 (m, 26H), 7.75 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.86 (d, J=8.1 Hz, 2H).  
<sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.2 (q), 19.7 (q), 19.9 (q), 21.0 (q), 21.6 (q), 21.8 (q), 30.9 (q), 34.6 (s), 36.9 (t), 60.4 (t), 123.3 (d), 125.4 (d), 125.6 (d), 126.3 (d×2), 126.5 (d), 127.1 (d×2), 127.3 (d), 127.66 (d), 127.71 (s), 128.2 (d×2), 128.5 (d), 128.7 (d), 128.9 (d), 129.4 (d), 132.9 (s), 133.8 (s), 135.3 (s), 135.8 (s), 136.1 (s×2), 136.4 (d), 136.7 (s), 138.0 (s), 140.4 (s), 140.5 (s), 141.8 (s), 142.2 (s), 147.4 (s), 149.0 (s), 171.1 (s).

Anal. Calcd for  $C_{76}H_{72}Si \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ : C, 87.23%; H, 7.32%, Found: C, 87.41%; H, 7.53%.

12: 白色結晶, mp 325-330 °C;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.91 (s, 6H), 1.00 (s, 9H), 1.19 (br s, 6H), 1.61 (s, 18H), 1.82 (br s, 6H), 2.10 (s, 6H), 2.98 and 3.32 (br ABq,  $J=16.9$  Hz, 4H), 5.54 (s, 1H), 6.03 (br s, 2H), 6.30 (s, 2H), 6.50 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H), 6.75-7.19 (m, 20H), 7.41-7.51 (m, 4H), 8.40 (d,  $J=9.0$  Hz, 2H).

FAB-MS: Observed  $m/z$  1124.7; Calcd for  $C_{84}H_{88}Si$ :  $[M]^+$  1124.7.

13: 白色結晶,  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.20 (s, 9H), 1.00 (s, 9H), 1.30 (br s, 6H), 1.66 (s, 9H), 1.88 (s, 6H), 1.96 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 3.72-3.79 (br m, 4H), 4.64 (s, 1H), 6.40 (s, 2H), 6.65-7.56 (m, 23H), 8.48 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H).

FAB-MS: Observed  $m/z$  997.6; Calcd for  $C_{74}H_{82}Si$ :  $[M-H]^+$  997.6.

16: 白色結晶, mp 238-242 °C;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  1.01 (s, 9H), 0.88-2.38 (m, 39H), 2.67 (s, 3H), 3.31-3.45 (br d, 2H), 3.86-4.00 (br d, 2H), 3.94 (s, 1H), 6.34 (br s, 1H), 6.45 (br s, 1H), 6.86-7.37 (br m, 18H).

FAB-MS: Observed  $m/z$  923.5634; Calcd for  $C_{67}H_{76}OSi$ :  $[M-H]^+$  923.5587.

17: 白色結晶;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  -0.35 (d,  $J=3.7$  Hz, 3H), 0.98 (s, 9H), 0.87-2.24 (m, 39H), 3.20 (br s, 1H), 3.42 (br s, 1H), 3.22 (m, 1H), 3.66 (d,  $J=16.1$  Hz, 1H), 4.04 (d,  $J=15.4$  Hz, 1H), 6.27 (s, 1H), 6.49 (s, 1H), 6.79-7.41 (m, 18H).

FAB-MS: Observed  $m/z$  908.5615; Calcd for  $C_{67}H_{76}Si$ :  $[M]^+$  908.5716.

#### 温度可変 NMR の測定

溶媒として 1,1,2,2-テトラクロロエタン- $d_2$  を用い, JEOL-A500 で測定した。測定は室温から 5 °C または 10 °C 刻みに 120 °C まで行った。

#### X線結晶構造解析

化合物 6 (ジクロロメタン/エタノール), 11 (酢酸エチル), 14 (ヘキサン), 15 (ジクロロメタン/エタノール) について, それぞれカッコ内に記した溶媒から得た単結晶を用いて行った。回析装置は理学株式会社

MERCURY CCD を用い, グラファイトモノクロメーターにより  $MoK\alpha$  ( $\lambda=0.71069$  Å) を Table に記した温度で照射し, 反射を測定した。

化合物 6, 11, 14, 15 について結合長と結合角の一部を Fig. 24~27 に, 結晶学的データおよび測定パラメータを Table 2~5 にそれぞれ示した。

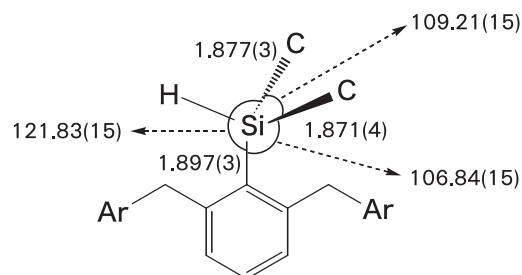


Fig. 24. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of 6

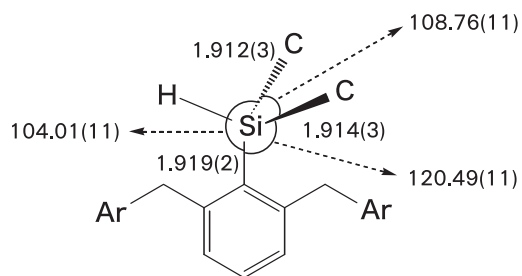


Fig. 25. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of 11

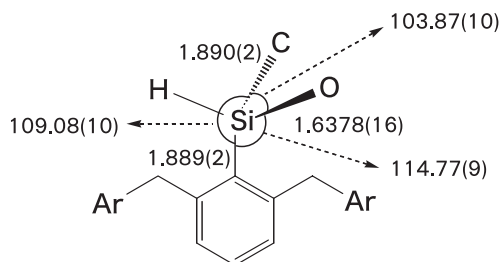


Fig. 26. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of 14

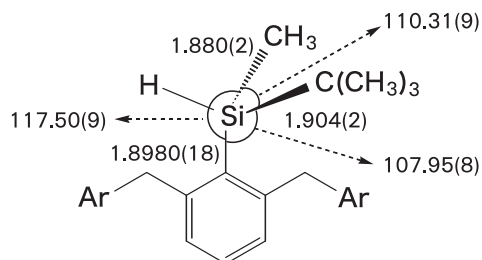


Fig. 27. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of 15

Table 2. Crystal data and structure refinement of 6

Formula	C <sub>76</sub> H <sub>72</sub> Si
Temperature	120(2) K
Crystal system	triclinic
Space group	$\bar{P}1$
<i>a</i>	11.371(5) Å
<i>b</i>	14.783(6) Å
<i>c</i>	19.231(9) Å
$\alpha$	84.632(16)°
$\beta$	84.383(16)°
$\gamma$	65.398(11)°
<i>V</i>	2920(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
<i>R/R<sub>w</sub></i>	0.090/0.161
Reflns/params	23179/12762
<i>GOF</i>	1.092

Table 5. Crystal data and structure refinement of 15

Formula	C <sub>61</sub> H <sub>70</sub> Si
Temperature	120(2) K
Crystal system	triclinic
Space group	$\bar{P}1$
<i>a</i>	10.995(3) Å
<i>b</i>	14.560(5) Å
<i>c</i>	17.711(6) Å
$\alpha$	88.214(17)°
$\beta$	72.067(12)°
$\gamma$	68.732(12)°
<i>V</i>	2503.4(14) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
<i>R/R<sub>w</sub></i>	0.051/0.107
Reflns/params	16163/8540
<i>GOF</i>	1.009

Table 3. Crystal data and structure refinement of 11

Formula	C <sub>76</sub> H <sub>72</sub> Si
Temperature	100(2) K
Crystal system	triclinic
Space group	$\bar{P}1$
<i>a</i>	14.58900(10) Å
<i>b</i>	14.4714(2) Å
<i>c</i>	36.180(4) Å
$\alpha$	84.64(2)°
$\beta$	82.953(18)°
$\gamma$	59.877(11)°
<i>V</i>	6552.4(7) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
<i>R/R<sub>w</sub></i>	0.085/0.214
<i>GOF</i>	1.153

Table 4. Crystal data and structure refinement of 14

Formula	C <sub>61</sub> H <sub>70</sub> OSi
Temperature	120(2) K
Crystal system	primitive, triclinic
Space group	$\bar{P}1$
<i>a</i>	11.0278(4) Å
<i>b</i>	14.5371(2) Å
<i>c</i>	17.6020(2) Å
$\alpha$	78.705(19)°
$\beta$	72.606(17)°
$\gamma$	68.628(15)°
<i>V</i>	2495.58(10) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
<i>R/R<sub>w</sub></i>	0.061/0.112
Reflns/params	13647/8190
<i>GOF</i>	1.171

## 参考文献

- 1) K. Goto and R. Okazaki, *Liebigs Ann./Recueil*, 2393 (1997).
- 2) K. Goto, M. Holler, and R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1460 (1997).
- 3) K. Goto, M. Holler, and R. Okazaki, *Chem. Commun.*, 1915 (1998).
- 4) M. Itoh, K. Takenaka, R. Okazaki, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, 1206 (2001).
- 5) K. Goto, M. Nagahama, T. Mizushima, K. Shimada, T. Kawashima, and R. Okazaki, *Org. Lett.*, **3**, 3569 (2001).
- 6) 坂本かおり, 滝沢曜子, 竹中恵子, 岡崎廉治: 日本女子大学理学部紀要 **14**, 59-65 (2006).
- 7) M. Oki, "The Chemistry of Rotational Isomers", Springer Verlag, New York (1993).
- 8) 豊田真司: 有機立体化学, 第7章, 丸善 (2002).
- 9) 小林 恵: 日本女子大学大学院理学研究科修士論文 (2003).
- 10) A.U. Rahman, "Nuclear Magnetic Resonance", Chapt. 3, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 11) K. Goto, M. Holler, and R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3141 (1996).
- 12) S.M. Neumann and I.K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **40**, 599 (1975).
- 13) D. Shepherd, D.R. Powell, and R. West, *Organometallics*, **8**, 2664 (1989).
- 14) G.M. Sheldrick, "SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures", University of Göttingen, Germany (1997).

## Synthesis and Structures of Organosilicon Compounds Bearing a Bulky Bowl-type Substituent

Mayumi Takeuchi, Keiko Takenaka and Renji Okazaki

Department of Chemical and Biological Sciences,  
Faculty of Science, Japan Women's University

(Received December 27, 2005)

**Abstract:** Organosilicon compounds **5–17**,  $\text{BmtSiHR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3, t\text{-Bu}, 1\text{-adamantyl}, \text{Ph}, 1\text{- and } 2\text{-naphthyl}, 4\text{-}t\text{-Bu-1-naphthyl}, 9\text{-anthranyl}, \text{OCH}_3$ ), bearing a bowl-type bulky substituent, Bmt (5-*t*-butyl-2,6-bis[(2,2'',6,6''-tetramethyl-*m*-terphenyl-2'-yl)methyl]phenyl), were synthesized. On the basis of the results of  $^1\text{H}$  NMR and variable temperature NMR of the methylene protons between the central aromatic ring and the terphenyl moiety, the methyl protons of the terphenyl moiety, and the aromatic protons of the central ring, the hindered rotation of the Si–C bond was discussed. The hindered rotation was observed at room temperature in compounds **11** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 1\text{-naphthyl}$ ), **12** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-}t\text{-Bu-1-naphthyl}$ ), **15** ( $\text{R}^1 = t\text{-Bu}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ), and **17** ( $\text{R}^1 = 1\text{-adamantyl}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ). The structures of compounds **6** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 2\text{-naphthyl}$ ), **11**, **14**, and **15** ( $\text{R}^1 = t\text{-Bu}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ) were established by X-ray crystallographic analysis.

**Key words:** bulky substituent, organosilicon compound, hindered rotation, variable temperature NMR, X-ray crystallographic analysis