

# チオフェン誘導体で連結した含ケイ素π共役電子系化合物の開発と性質解明

Development and Properties of Thiophene-linked  $\pi$ -Electron Conjugate Systems Containing Silicon Atoms

プロジェクト代表者: 中田 憲男 (理工学研究科・助教)

Norio Nakata (Graduate School of Science and Engineering)

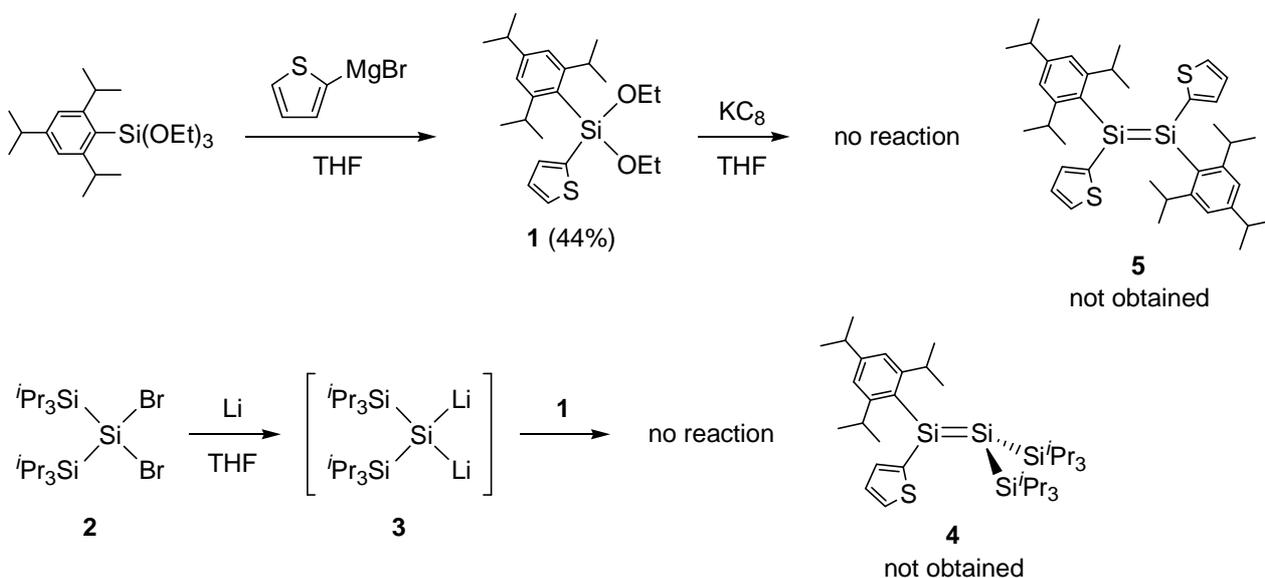
## 1 序論

ケイ素-ケイ素二重結合化合物 (ジシレン) は1981年にWestによって嵩高い置換基をケイ素上に導入した速度論的安定化の手法により初めて合成・単離されており、今日までに様々な高周期元素不飽和化合物についての研究が急速に発展している。本研究ではジシレンユニットに対し、電子ドナーとして優れた性質を示すチオフェンやオリゴチオフェン類を連結素子として組み込んだ新規な含ケイ素 $\pi$ 共役電子系化合物群の開発を行い、その基本的な化学的・物理的性質の解明を目指すことにより、これまでの炭素系有機化合物には無いケイ素元素の特性を活かした全く新しい機能性や物性の発現を探求することを目的とした。前年度、申請者はケイ素ジアニオン種であるジリチオシランとメシチル基が置換したジエトキシシランとのカップリング反応から2-チエニル置換ジシレンの発生を検討し、メタノールによる捕捉反応によりその生成を確認した。平成21年度では、目的化合物である2-チエニル置換ジシレンを安定な化合物として合成・単離することをターゲットとし、メシチル基よりもかさ高い置換基である2,4,6-トリイソプロピルフェニル基 (Tip基) をケイ素上に導入した前駆体の合成ならびに2-チエニル置換ジシレンの発生を検討した。

## 2 結果と考察

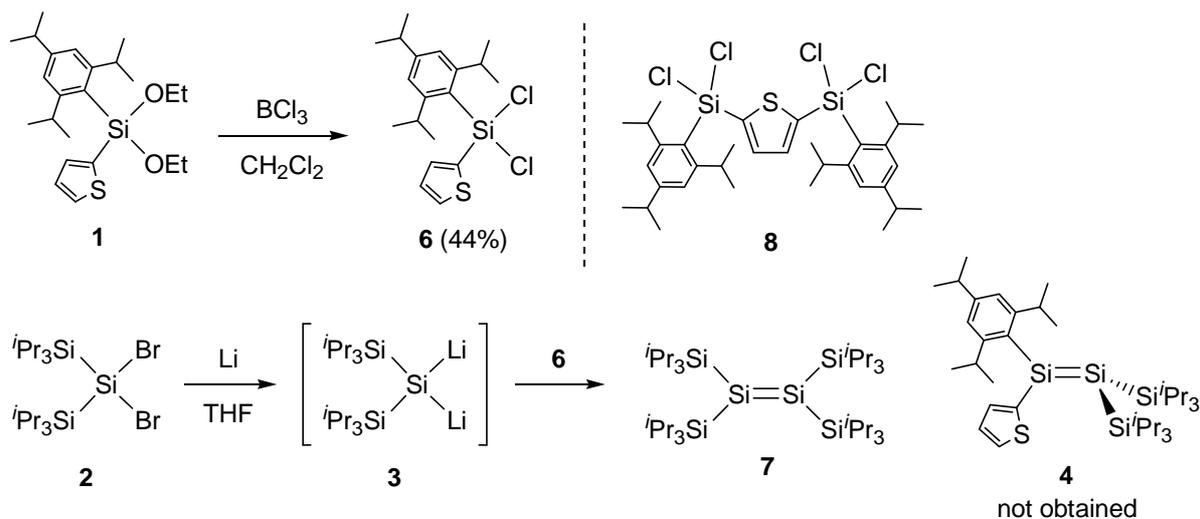
### 2-1 2-チエニル置換ジシレンの合成検討

前駆体であるTip基を有した2-チエニルジエトキシシラン**1**は、 $\text{TipSi}(\text{OEt})_3$ と反応系中で発生させた2-チエニルグリニヤール試薬との反応から収率44%で合成した。**1**に対し、嵩高いシリル基を有するジプロモシラン**2**から調製されるジリチオシラン**3**を作用させ、目的とする2-チエニル置換ジシレン**4**の合成を検討したが、反応は全く進行していなかった。また、還元剤として $\text{KC}_8$ を用いた**1**のカップリング反応からチエニル置換対称ジシレン**5**の合成も行ったが、エトキシ基の低い脱離能のためこの場合も反応は進行しなかった。



そこで、**1**のエトキシ基をクロロ基に置換したジクロロシラン**6**を前駆体として選択し、**1**の三塩化ホウ素による塩素化反応から合成を検討したところ、**6**が収率44%で無色結晶として得られた。こうして得られた**6**とジリチオシラン**3**とのカップリング反応から**4**の合成を検討したところ、目的のジシレン**4**でなくテトラシリルジシレン**7**の生成が<sup>1</sup>Hならびに<sup>29</sup>Si NMRにより主生成物として確認された。

またチオフェン連結型ジシレンの前駆体であるテトラクロロ-2,5-ジシリルチオフェン誘導体**7**の合成についても検討した。昨年度合成に成功したジエトキシシラン誘導体に対し、**5**の合成法と同様に三塩化ホウ素を加えたところ、**8**が収率31%で得られた。今後、ジクロロシラン**7**、**8**とジリチオシラン**3**とのカップリング反応の条件検討を綿密に行い、チエニル置換ジシレンならびにチオフェン連結型ジシレンの合成を目指す。



### 3 研究業績

- Zirconium Complex of An [OSSO]-Type Diphenolate Ligand Bearing *trans*-1,2-Cyclooctanediylbis(thio) Core: Synthesis, Structure, and Isospecific 1-Hexene Polymerization  
A. Ishii, T. Toda, N. Nakata, and T. Matsuo  
*Journal of the American Chemical Society*, **131**, 13566–13567 (2009).
- Three Syntheses of *trans*-Cyclooctane-1,2-dithiol by Ring Opening of *cis*-Cyclooctene Episulfoxide with Ammonium Thiocyanate Followed by Reduction and Reductions of *trans*-1,2-Di(thiocyanato)cyclooctane and *trans*-1,2-Cyclooctyl trithiocarbonate  
A. Ishii, A. Ono, and N. Nakata  
*Journal of Sulfur Chemistry*, **30**, 236–244 (2009).
- Oxidation and Reduction Reactions of *cis*-9,10,11-Trithiabicyclo[6.3.0]undecane Synthesized by Reaction of *cis*-Cyclooctene with  $\text{S}_8\text{O}$   
A. Ishii, M. Suzuki, T. Sone, and N. Nakata  
*Phosphorus, Sulfur, and Silicon, Related Elements*, **184**, 1184–1205 (2009).
- Synthesis and X-ray Structural Analysis of Hydrido(thiolato) Platinum(II) Complexes  
N. Nakata, S. Yamamoto, W. Hashima and A. Ishii  
*Chemistry Letters*, **38**, 400–401 (2009).
- Reactions of 9-Triptyceneselenol with Pd(0) Complexes: Unexpected Formations of Dinuclear Pd(I) Complex  $[\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_2(\mu\text{-Se-Trip})_2]$  and Five-membered Selenapalladacycle  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C,Se-Trip})(\text{dppe})]$   
N. Nakata, R. Uchiumi, T. Yoshino, T. Ikeda, H. Kamon, and A. Ishii  
*Organometallics*, **28**, 1981–1984 (2009).
- Synthesis and Crystal Structures of the First Stable Mononuclear Dihydrogermyl(hydrido) Platinum(II) Complexes  
N. Nakata, S. Fukazawa, and A. Ishii  
*Organometallics*, **28**, 534–538 (2009).