

7 員環構造をもつクロロシランの合成

(学習院大理) ○玉井柊羽・高橋慎太郎・狩野直和

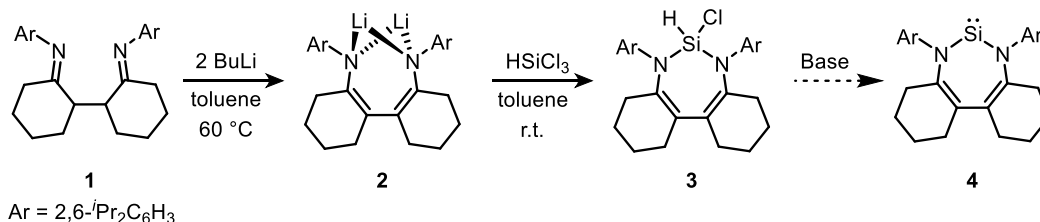
Synthesis of a chlorohydrosilane bearing a seven-membered ring framework (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Shu Tamai, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

Cyclic diaminosilylenes exhibit high thermal stability, whereas their nucleophilic and electrophilic reactivity is lower than that of acyclic silylenes. In this study, we have designed an *N*-heterocyclic silylene featuring a seven-membered ring to achieve both high thermal stability and high reactivity. 1,4-Butanediimine was dilithiated with BuLi, and the dianion was then reacted with HSiCl₃ to give a chlorohydrosilane featuring a seven-membered ring structure. Conversion of the chlorohydrosilane to silylene with a base will be reported.

Keywords : silylene, seven-membered ring, nitrogen-containing heterocycles, chlorosilane, diimine

環状ジアミノシリレンは高い熱的安定性を示す一方で、求核的および求電子的な反応性は非環状シリレンと比べて低い。そこで、二価ケイ素を7員環に組み込めばケイ素中心の結合角が大きくなり、環状構造に由来する安定性に加えて高い反応性をもつシリレンが合成可能になると考えた。本研究では、7員環内に二価ケイ素を含む *N*-ヘテロ環状シリレンの前駆体として、7員環構造を持つクロロシランの合成を行った。

ジイミン **1** に対して2当量の *n*-BuLi をトルエン中、60 °Cで反応させることでジリチオ体 **2** を合成した。ジリチオ体 **2** の生成は各種 NMR 測定で確認し、最終的に X 線結晶構造解析にて構造を決定した。ジリチオ体 **2** は、二つの窒素原子が二つのリチウム原子にキレート配位する構造をとっていた。単離したジリチオ体 **2** にトリクロロシランをトルエン中、室温で反応させたところ、クロロシラン **3** をジイミン **1** との混合物として得た。クロロシラン **3** の ²⁹Si NMR では ¹H とのカップリングを伴った二重線が−34 ppm (*J*_{SiH} = 285 Hz) に観測された。この化学シフト値は他の環状ジアミノクロロシランの場合と同程度であることから、**3** の生成が確認できた。今後、クロロシラン **3** の単離を行い、塩基を用いた脱塩化水素反応によってシリレン **4** の合成を検討する予定である。



1) Jacobs, B. P.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4223.