

かさ高い置換基を有するジシレン架橋[2]フェロセノファン誘導体の合成検討

(筑波大理工¹・筑波大数理物質²・TREMS³)○石橋 涼香¹・笹森 貴裕^{2,3}

Synthetic Studies on a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety (¹*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, ²*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, ³*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Suzuka Ishibashi,¹ Takahiro Sasamori^{2,3}

A [2]ferrocenophane bridged by a π -electron system is expected to have unique properties due to the interaction between the iron atom and the π -electron system. In this study, we will report the attempted synthesis of a novel [2]ferrocenophane derivative with a π -bond between silicon atoms (disilene) as the bridging unit. For kinetic stabilization of the disilene unit, a 9-triptycyl group was introduced on the silicon atoms. Here, the 1,1'-dihydrosilyl ferrocene derivative was successfully synthesized.

Keywords : [2]Ferrocenophane; Ferrocene; Disilene; Silicon; Steric Protection

これまで知られている重要な小分子変換反応の触媒としては、パラジウムやロジウムなどの遷移金属元素が用いられることが多い。一方、毒性の低いケイ素やアルミニウムなど、地球上に豊富に存在する典型元素を用いた小分子変換触媒の開発は重要であり、精力的に研究されており、特に小分子活性化に有効な化学種として、高周期典型元素の低配位化学種が注目されている。ケイ素やゲルマニウムなど高周期 14 族原子同士の二重結合は結合距離が長く、容易に開裂し対応する二価化学種が生じることが知られている。二価のケイ素やゲルマニウム（シリレンおよびゲルミレン）は孤立電子対と空軌道を持つ化学種であり、小分子を活性化することができるほど高い活性をもつものと考えられる。また、 π 電子系で架橋された[2]フェロセノファンは、鉄原子と π 電子系の相互作用により、特異な性質が期待される化合物である。今回我々は、斬新な小分子活性化試剤を開拓する目的で、架橋ユニットとしてケイ素間 π 結合（ジシレン）をもつ、新規な[2]フェロセノファン誘導体の合成検討を行った。

容易に多量化が進行するジシレンユニットの速度論的安定化のために、ケイ素上に9-トリプチシル(Trp)基を導入し、1,1'-ジヒドロシリルフェロセン誘導体の合成に成功した。これをハロゲン化し、還元することによって、対応する[2]フェロセノファン誘導体の合成を検討したので併せて報告する。

