

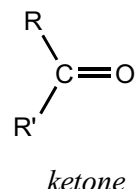
カラフルな重い元素の世界

青いケトンを作ろう

名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 笹森研究室

【はじめに】

「ケトン」は、右図のような一般式で表され、カルボニル基 ($>C=O$) の両側にアルキル基または芳香族置換基のついたものである。一方、カルボニル基の少なくとも一方に水素原子が結合したもの ($R'=H$) を「アルデヒド」と呼ぶ。ケトンやアルデヒド類は、天然に多く存在し、日用品や香水、化学薬品などにも利用されるきわめて重要な化合物である。



では、その「ケトン」の酸素原子を同じ 16 族の仲間であり高周期の元素である「S (硫黄)」や「Se (セレン)」「Te (テルル)」に置きかえるとどうなるだろうか。一般に、高周期の元素は原子半径が大きく、それらを含む二重結合化合物は不安定なものが多い。同時に、このような化合物は様々な色がつくことが知られている。

$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ E=X \\ \diagup \\ R' \end{array}$	S	Se	Te
C	blue	blue	green
Si	yellow	orange	green
Ge	yellow	red	green
Sn	orange	red	green

族 \ 周期	13	14	15	16	17
2	B	C	N	O	F
3	Al	Si	P	S	Cl
4	Ga	Ge	As	Se	Br
5	In	Sn	Sb	Te	I
6	Tl	Pb	Bi	Po*	At*



>Ge=S

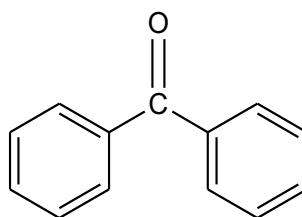


>Ge=Se

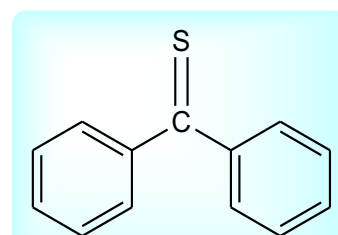


>Ge=Te

今回、カルボニル基に二つのフェニル基 ($C_6H_5 \equiv Ph$) が結合したベンゾフェノンの硫黄類縁体であり、比較的安定な「チオベンゾフェノン ($Ph_2C=S$)」を実際に合成してみよう。



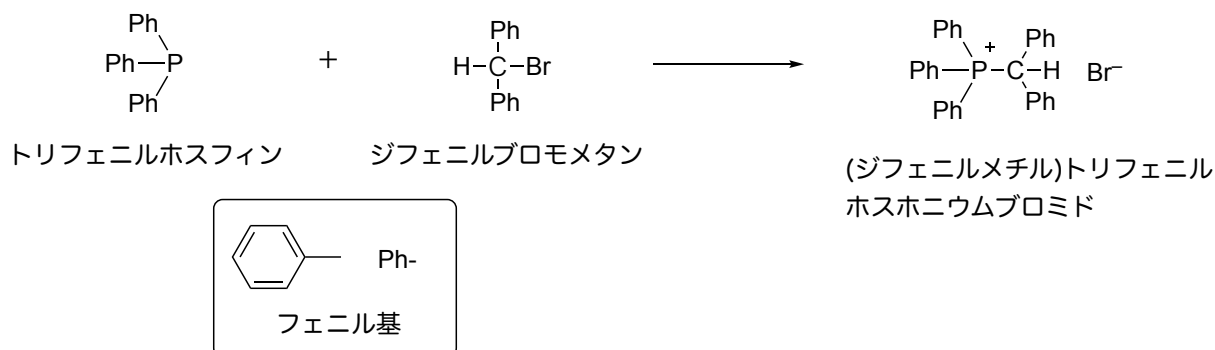
ベンゾフェノン



チオベンゾフェノン

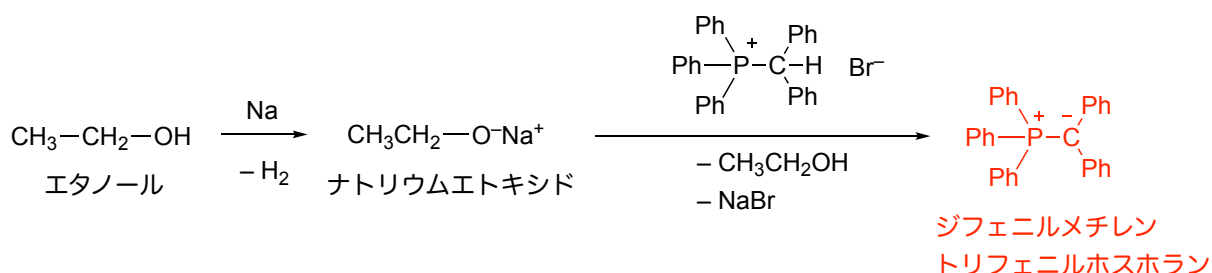
1. (ジフェニルメチル)トリフェニルホスホニウムブロミドの合成

トリフェニルホスフィン (Ph_3P) とブロモジフェニルメタン (Ph_2BrCH) をベンゼンに溶かし、加熱環流すると、(ジフェニルメチル)トリフェニルホスホニウムブロミド ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CHPh}_2\text{Br}^-$) がクリーム色沈殿として析出する。



2. ジフェニルメチレントリフェニルホスホラン ($\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-\text{Ph}_2$) の合成

(ジフェニルメチル)トリフェニルホスホニウムブロミド ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CHPh}_2\text{Br}^-$) とナトリウムエトキシド $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ をエタノール中で反応させると、赤色のジフェニルメチレントリフェニルホスホラン ($\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-\text{Ph}_2$) が得られる。



3. 「青いケトン (チオベンゾフェノン)」 ($\text{S}=\text{CPh}_2$) の合成

ジフェニルメチレントリフェニルホスホラン ($\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-\text{Ph}_2$) と、黄色い単体硫黄 (S_8) をベンゼンに溶かして、加熱環流させて反応させると、P-C-S-S の四員環化合物を中間体として、最終的にチオベンゾフェノン ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$) とトリフェニルホスフィン sulfide が得られる。これらの生成物を、カラムクロマトグラフィーで分離すると、青色のチオベンゾフェノン ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$) が得られる。

