

新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析

Theoretical studies on the reactions of novel main group elements compounds

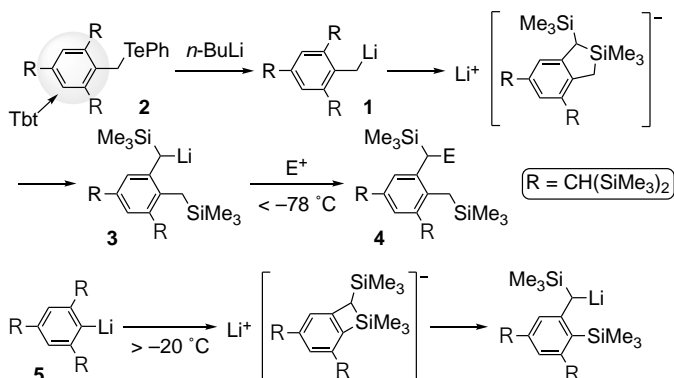
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 時任 宣博

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、かさ高い置換基である Tbt 基を有するベンジルリチウム **1** が 1,4-ケイ素転位を経て異性化する実験事実の検証を行った。

1 は、テルリド **2** のテルル-リチウム

交換反応によって発生させた。種々の温度条件 (< -78 °C)、求電子剤を用いて **1** の捕捉検討を行ったが、結果として転位が進行した **3** 由来の捕捉体 **4** が得られるのみであった。我々は以前に TbtLi **5** が -20 °C 以上の温度条件下 1,3-ケイ素転位を経て異性化することを報告しているが (*Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2049)、本系は、それに比しても、迅速に異性化が進行することを示している。そこで、これらの反応性の違いを理解すべく、Gaussian 16 プログラムを用いて **1** および **5** のパラ位置換基を排したモデル化合物に対する中間体および遷移状態探索を行った [B3LYP/6-31+G(d)]。その結果、両系とも対応する 5 員環および 4 員環中間体を經由し異性化が進行することを確認したが、その遷移状態エネルギーはそれぞれ、11.3 および 6.4 kcal/mol と見積もられ、5 員環経由の異性化過程の方が若干不利であるという実験事実と反する結果が得られた。本計算では、対カチオンおよび溶媒の効果を考慮しておらず、実際の系では、それらが重要な役割をしていることを示唆している。



発表論文(謝辞あり)

- Garcia, J. A.; Yukimoto, M.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. A Unique 1,4-Silyl Group Migration from Carbon to Carbon: Formation of Benzylic Silane in the Reaction of Sterically Hindered Benzylic Telluride with Alkylolithium. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *956*, 122119.
- Oshiro, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Reaction of an Overcrowded 1,2-Diarylethene-1,2-dibromodisilene with 1-Vinylcyclohepta-1,3,5-triene: Isolation of a 2-Vinylsilacyclopropane Derivative and Its Thermal Conversion to a Silacyclopent-3-ene Derivative. *Heterocycles* **2022**, *104*, 389.
- Oshiro, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. 2-Germaazulene: Synthesis and Properties of 2-Heteroazulene Containing a Germanium Atom as a Skeletal Element. *Chem. Lett.* **2022**, in press. <https://doi.org/10.1246/cl.210773>.