

高周期典型元素を含む高反応性化学種の合成と性質
Synthesis and Characterization of Highly Reactive Species
Containing Heavier Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学領域 行本 万里子

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た量子化学計算によりジアリール置換2,2-ジヒドロシレンの構造最適化を行った。

ケイ素-炭素間二重結合化学種であるシレンは、分極した構造のため高反応性であること合成ルートに制約があることから、かさ高い置換基を導入することによる速度論的安定化を用いた報告例は限られている。特に、炭素上の二つの置換基がいずれも水素である2,2-ジヒドロシレン($R_2Si=CH_2$)は、非常に高反応性で単離が難しいことから、その報告例は、熱力学的安定化と速度論的安定化の両方を用いた系でのNMRにおける観測にとどまっていた。本研究では、かさ高い芳香族置換基をケイ素上に導入した2,2-ジヒドロシレンの合成に成功した。予備的な測定結果ではあるが単結晶X線結晶構造解析から、その構造を確定した。また、Gaussian16 [B3PW91/6-311G(d)]にて行った構造最適化計算により得られた構造パラメータは、実測値と良い一致を示した。重ベンゼン中における 1H NMRスペクトルでは、炭素上の2つのジェミナルプロトンが2つのダブレットとして4.55、4.76 ppmに観測された($^2J_{C-H} = 9.4$ Hz)。Si=C結合の炭素は ^{13}C NMRスペクトルにおいて95.4 ppmにシグナルが確認でき、HSQCスペクトルでは、先述のSi=CH₂の2つのプロトンとの相関があることを確認した。Si=C結合のケイ素は ^{29}Si NMRスペクトルにおいて低配位ケイ素化学種の領域内である90.5 ppmに観測された。これらのNMR測定結果は、[B3PW91/6-311G(2d,p)]レベルで行ったGIAO計算においてもサポートされた。

発表論文(謝辞あり)

J. A. Garcia, Y. Yasui, M. Yukimoto, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 898-901.