

典型元素を活用した有機合成法の創出

Development of Molecular Transformation by means of Typical Elements

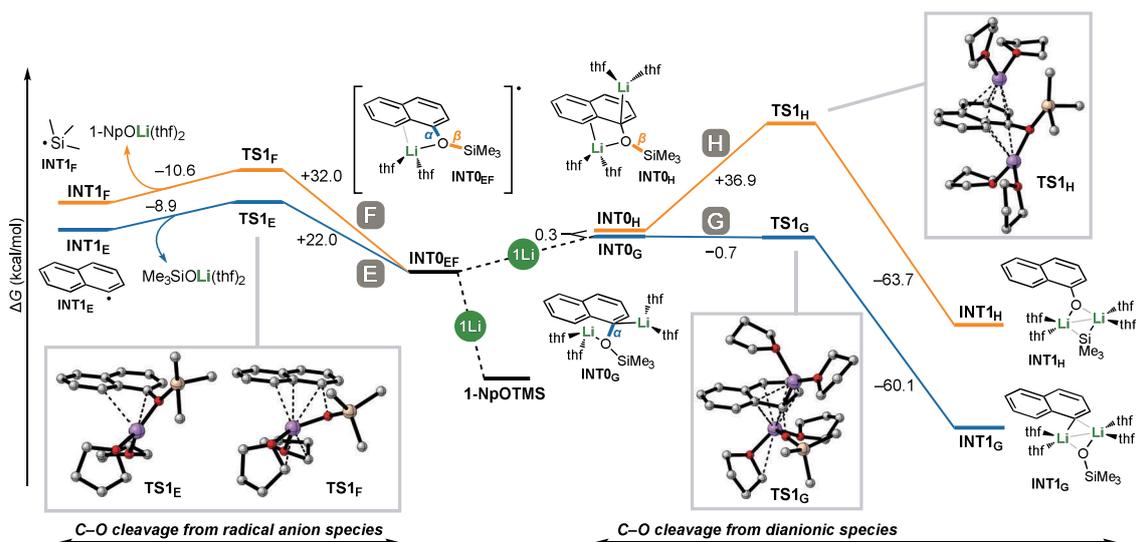
京都大学大学院理学研究科化学専攻有機化学研究室 下川 淳

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、典型元素のなかでもとくにケイ素を活用した新しい反応の開発とその理解を目的とした研究を行った。

有機ケイ素化合物は合成中間体や機能性材料として広く用いられており、特にシリルエーテルはアルコールの保護体として広く合成化学に使われるものである。一方で、その導入によって反応性が変化する現象については更に研究の余地が残されている。本年度はナフトールのヒドロキシ基をシリルエーテルとした後に金属リチウムを用いて還元した際にイプソ位でナフチルリチウムを選択的に生成する反応について、その反応メカニズムを詳細に検討した。

ナフチルシリルエーテルが一電子還元(左)、二電子還元された中間体(右)をもとに、左側はシリルラジカル(橙)やナフチルラジカル(藍)の脱離(藍)、また右側にはシロキシ基の脱離(橙)、あるいはシリルアニオンの脱離(藍)をそれぞれ計算して、二電子還元から反応が進行している可能性が高いことを検証した。また別の計算にて同様のアルキルエーテルにおいてはメカニズムにて望まないアルキル-酸素結合切断が同時に進行する知見を得ることができた。



発表論文 Asai, D.; Zhang, Z.; Takahashi, F.; Saito, H.; Shimokawa, J.; Yorimitsu, H. *JACS Au*, **2024**, 4, 3113–3124