

新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

Theoretical Studies on the Properties of Novel Main Group Element 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 笹森 貴裕

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において、量子化学計算により、高周期 15 族元素であるリンの低配位化合物 $RSe-P=CR'_2$ の合成経路を検討した。一般に、リンを含む多重結合化合物は反応性が高く、安定な化合物として合成・単離することは困難である。立体保護による安定化を施した安定な化合物も数多く知られているが、合成法が限られており、簡便な合成法開発が重要である。我々は、リン上にかさ高いセレン置換基を有する系について、クロロホスフィン類 **1** および **3** をに対しルイス酸を触媒量添加することで 1,2-クロシラン脱離が進行し、対応するホスファアルケン **2** および **4** が生じることを見出した。前駆体 **3** に対し $AgOTf$ を加えた場合にも、クロシラン部位が残った **4** が得られた結果から、分子内移動であることが考えられる。そこで Gaussian 09 プログラムを用い、さらに PCM 溶媒モデル(塩化メチレン)を採用して、置換基の小さいモデル分子に対して、M06-2x/6-31G(2d,p) レベルにおいて反応経路探索を行った。その結果、右に示したとおり、直接の 1,2-脱離ではなく、高配位シリカート中間体を経る新たな反応経路が見つかった。反応活性化エネルギーの観点からも、この反応機構は実験結果を適切に説明することが分かった。

発表論文(謝辞あり): 特になし

発表論文(謝辞なし): 特になし

