

高周期典型元素を含む新規結合様式の創出

Synthesis of Compounds Having Novel Bonds of Heavier Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 水畑 吉行

研究成果概要

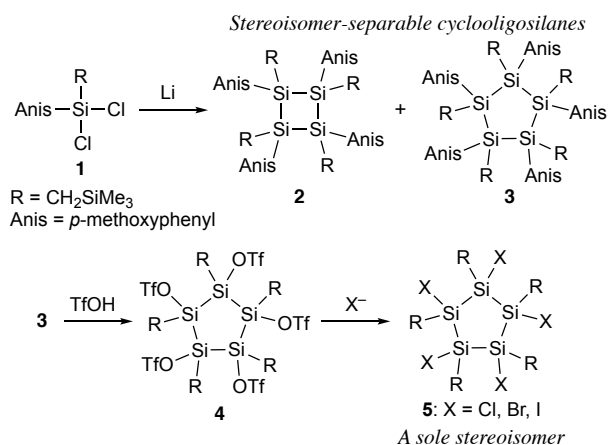
本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、環状オリゴシランの立体配座に関する検証を行った。

ジハロシランの還元は環状オリゴシランの合成に対して多用される手法であるが、一般に、その環サイズおよび置換基の立体に対する選択性は乏しく、その生成物分離が困難である場合が多い。我々は環形成後の官能基化を指向し、酸によって脱離可能なフェニルおよび *p*-アニシル基を導入したジクロロシランの還元反応を検討した。フェニル基の系においては、五員環および六員環化合物が主生成物として得られたが、それぞれの立体異性体分離は困難であった。一方、*p*-アニシル基の系(1)においては、四員環(2)および五員環(3)化合物の立体異性体混合物が得られたが、*p*-アニシル基の極性を反映し、それら全ての異性体はカラムクロマトグラフィーによって単離可能であり、NMR および X 線結晶構造解析によってその構造を決定した。

得られた *p*-アニシル基置換五員環オリゴシラン **3** に対し、トリフルオロメタンスルホン酸により脱離反応を検討したところ、いずれの立体異性体からも同一のペンタトリフラート **4** が得られることがわかった。

Gaussian 16 を用いて、考えられる全ての異性体および分離イオン対構造に対して、構造最適化および GIAO 計算による NMR 化学シフト値の予測を行ったが、適

切なモデルを提唱することはできなかった。一方、得られた **4** に対し、アルカリ金属塩によるハロゲン化を行うとそれぞれペンタハロゲン化体 **5** を単一の異性体として与えた。本手法は、ポリトリフラートを経由した立体選択的多官能基化の初めての例である。**5** に対しても、全ての異性体に対して構造最適化を行い、異性体間のエネルギー差を見積もった。



発表論文(謝辞あり)

1. Omatsu, Y., Mizuhata, Y. & Tokitoh, N. Easily Separable Cyclic Oligosilanes with *p*-Methoxyphenyl Groups and Their Stereoselective Functionalization. *Eur. J. Inorg. Chem.* ejic.202001076 (2021).