

ヘキサヒドロおよびドデカヒドロシラフェナレンの構造解析

(静岡大理) ○落合 くれは・古澤 彩夏・坂本 健吉

Structural Analysis of Hexahydro- and Dodecahydrosilaphenalenenes (Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University) ○Kureha Ochiai, Ayaka Furusawa, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have synthesized hexahydrosilaphenalene **1**, which consists of *P*- and *M*-enantiomers due to a C_3 -symmetric chirality. In this study, single crystals of **1** obtained by sublimation are first subjected to X-ray crystallographic analysis. The analysis shows **1** is crystalized as racemic compounds. (Fig. 1). We also synthesized dodecahydrosilaphenalene **2** by palladium-catalyzed hydrogenation of **1**. The structure of **2** was determined by ^1H and ^{13}C NMR and found to be an all-*cis* type isomer. The DFT calculations show the all-*cis* isomer is thermodynamically stabler than all-*trans* one by over 10 kcal/mol. The result is in contrast to that the carbon analog of **2** in all-*trans* form is calculated to be stabler than that in all-*cis* form. **Keywords** : X-Ray Structural Analysis; Organosilicon Compound; Hexahydrosilaphenalene; Dodecahydrosilaphenalene; Catalytic Hydrogenation

先に、我々はヘキサヒドロシラフェナレン **1** の合成に成功した。**1** は C_3 対称分子であり、3 つの二重結合の配置の違いにより軸性の光学異性体、*P* 型と *M* 型が存在する。本研究では、まず昇華により得られた **1** の単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行った。解析の結果、**1** は *P* 体と *M* 体が 1:1 の対になって結晶化するラセミ化合物であることが分かった (図 1)。

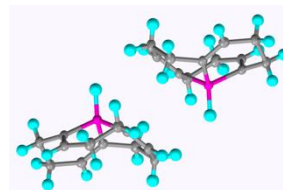


Figure 1 X-Ray structure of **1**.

また、パラジウム触媒を用いて **1** の三つの二重結合に水素を付加させたドデカヒドロシラフェナレン **2** を合成した (式 1)。**2** の構造は ^1H および ^{13}C NMR より構造を決定した。**2** には水素の付加方向の違いにより 4 個の立体異性体が考えられるが、ケイ素に隣接する炭素やその炭素上の水素がそれぞれ 1 種類のみであり対称性が高いことから、全 *cis* 型の **2a** あるいは全 *trans* 型の **2b** のどちらかであることが分かった。さらに、カップリング定数の詳細な解析や DFT 計算で得られたスペクトルと実測値との比較により、全 *cis* 型に水素が付加した **2a** の構造であると決定した。また、DFT 計算では **2a** が **2b** より熱力学的に 10 kcal/mol 以上も安定であることも示された。このように 6 員環が縮環した化合物の炭素類縁体においては全 *trans* 型構造が安定であるが、それとは対照的な結果となった。

