

ジシラ[18.18.18.18]パドランの合成と構造

(東京都立大学) ○竹中 亮太・稲垣 佑亮・瀬高 渉

Synthesis and Structure of Disila[18.18.18.18] paddlanes (Tokyo Metropolitan University)

○Ryouta Takenaka, Yusuke Inagaki, Wataru Setaka

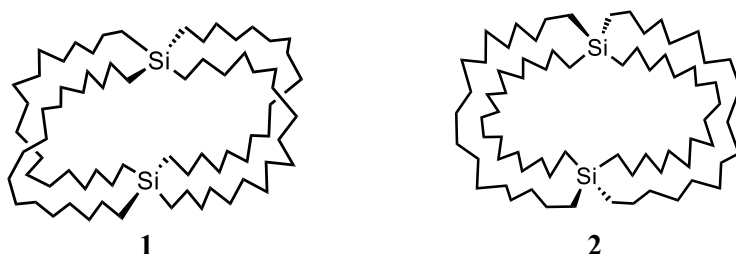
Paddlanes of which two bridgeheads are connected with four long alkyl chains have been attracted attentions with respect to their unique structure. However, there have been only a few reports on the synthesis of paddlanes, such as propellanes corresponding to [1.1.1.0]paddlane and [14.2.2.2]paddlane. On the other hand, the structural chemistry of paddlane, in which all bridging chains are the same, has been of interest due to its high symmetry, but it has not been reported so far.

In this study, we wish to report synthesis and structures of disila [18.18.18.18]paddlanes 1 and 2. They are the first paddlanes in which the carbon numbers of all bridging chains are identical. These two compounds were synthesized with relatively high efficiency by using silicon as the bridgehead atom. Since 1 and 2 are structural isomers, the existence of diastereomers with different connection of chains to the bridge-heads have first revealed in paddlane chemistry. Compound 1 exhibited unusual molecular motion revealed by temperature dependent NMR.

Keywords : Paddlane; Organosilicon Compound; Diastereomer; X-ray Crystallography; Molecular Motion.

2つの橋頭位炭素原子が4つの架橋鎖で結合した三環式炭化水素であるパドランは、その構造化学に興味をもたれてきたが、これまでのパドランの合成報告例は限られており、[1.1.1.0]paddlane¹⁾に相当するプロペラン類や、[14.2.2.2]paddlane²⁾が知られていた。一方、すべての架橋鎖が同じであるパドランは、その高い対称性による構造化学に興味をもたれているが、これまでに報告例はなかった。

本研究では、disila [18.18.18.18]paddlanes 1 および 2 を合成し、その構造を明らかにした。これは、すべての架橋鎖の炭素数が同一であるパドランとして初めての合成例となる。この2種類の化合物は、橋頭位原子をケイ素とすることで、比較的高効率で合成することができた。なおこれらは構造異性体であり、結合様式の異なる異性体の存在をパドラン化学として初めて明らかにすることができた。また、化合物1が溶液中で特異な分子運動を示すことを、温度可変 NMR により明らかにした。



1) Wiberg, K. B.; Walker, F. H. J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5239 - 5240.

2) Eaton, P. E.; Leipzig, B. D. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1656-1658.