



反転二重結合への付加反応による
 ビシクロ[1.1.0]ブタンケイ素類縁体の合成
**Synthesis of a Silicon Analogue of Bicyclo[1.1.0]butane through the
 Addition Reaction to an Inverted Si=Si Double Bond**

糠澤拓実、石田真太郎、岩本武明（東北大院理）

ビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体であるシラビシクロ[1.1.0]ブタンは、骨格がすべて炭素原子の場合とは異なる構造および電子状態を持つことが知られ、これまで盛んに研究されてきた。この化合物の興味深い特徴の一つが、橋頭位原子間の距離が異なる異性体が存在することである。理論的研究から、シラビシクロ[1.1.0]ブタンには橋頭位間の結合長が通常の Si-Si 単結合長と同程度の Short-Bond (SB) 異性体と、大きく伸長した Long-Bond (LB) 異性体の二つの安定構造が存在することが予測されており、これらの異性体の安定性は橋頭位原子上の置換基の大きさや電子状態に影響されると推測されている (Chart 1)¹。しかし、これまでに報告されたシラビシクロ[1.1.0]ブタンは橋頭位にかさ高いアルキル基やシリル基を持つものに限られており、四員環がすべてケイ素原子からなるテトラシラビシクロ[1.1.0]ブタンでは SB 異性体しか報告されていない。このため、これらの異性体の構造と橋頭位置置換基の関係についてはほとんど未解明のままである。

Chart 1.

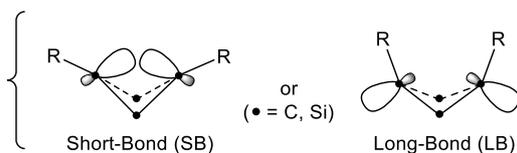
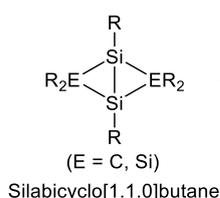
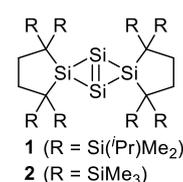
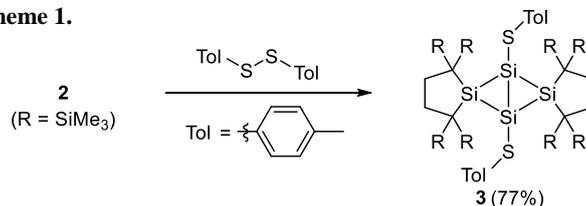


Chart 2.



最近我々のグループでは、ビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エンのケイ素類縁体 **1** および **2** を合成した (Chart 2)²。これらの化合物は橋頭位間に反転した立体配置を持つ Si=Si 二重結合を持ち、この二重結合への 1,3 付加反応を用いて橋頭位にさまざまな置換基を導入したテトラシラビシクロ[1.1.0]ブタンを合成し比較することで、分子構造への置換基効果に対する実験的知見が得られると考えた。今回私は、化合物 **2** とジアリールジスルフィドとの反応により、初めて橋頭位にヘテロ原子を持つテトラシラビシクロ[1.1.0]ブタン **3** を合成した (Scheme 1)。X 線構造解析より得られた化合物 **3** の分子構造から、化合物 **3** がこれまでに報告例のない LB 異性体の構造に類似した構造的特徴を持つことが明らかになった。また、化合物 **3** の反応性についても調査した。

Scheme 1.



<参考文献>

- 1) Iwamoto, T.; Ishida, S. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 164.
- 2) Iwamoto, T.; Abe, T.; Sugimoto, K.; Hashizume, D.; Matsui, H.; Kishi, R.; Nakano, M.; Ishida, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4371.

発表者紹介

氏名 糠澤 拓実 (ぬかざわ たくみ)
 所属 東北大学大学院理学研究科化学専攻
 学年 博士課程後期課程一年
 研究室 合成・構造有機化学研究室
 E-mail takumi.nukazawa.t8@dc.tohoku.ac.jp

