

# GRRM プログラムを用いた多環式ケイ素化合物の

## 多段階骨格変換反応の機構推定

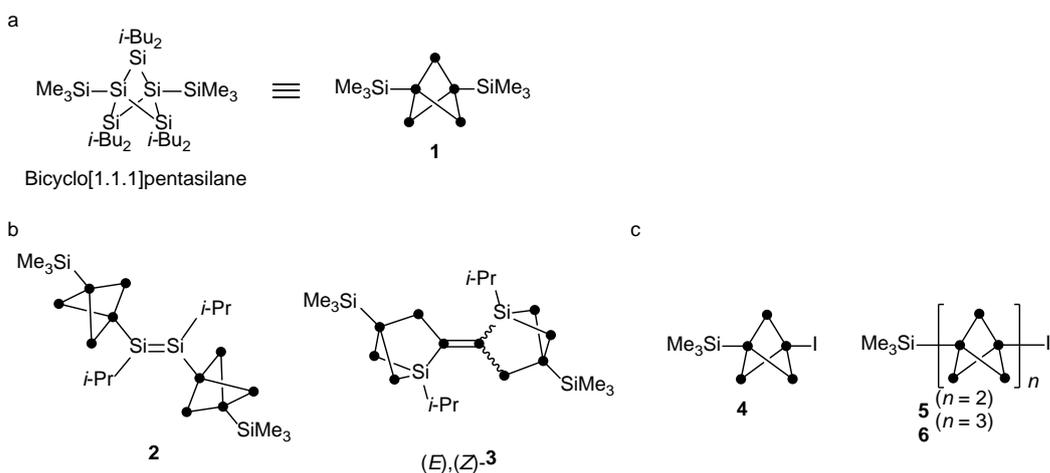
(東北大院理 (現 ダウ・東レ株式会社)) 横内 優来

yyokouchi@dow.com

ケイ素—ケイ素単結合を主鎖に持つオリゴシランは、アルカンと比べ結合電子の束縛が弱く、骨格全体への結合電子の非局在化( $\sigma$ 共役)を示す。その中でも骨格を環状に固定した多環式オリゴシランは、三次元骨格固有の $\sigma$ 共役を有する $\sigma$ 共役ユニットとして、炭素 $\pi$ 共役系とは異なるケイ素 $\sigma$ 共役系の構築が期待される。これまでに当研究室では、ビスクロ[1.1.1]ペンタシラン(BPS) **1** を $\sigma$ 共役ユニットとした $\sigma$ 共役系を合成とその構造および電子状態を明らかにしている (Chart 1a)<sup>1-3</sup>。

最近私たちは上記の研究の過程で BPS の特異な骨格変換反応および骨格伸長反応を見出した(Chart 1b,c)。すなわち BPS の橋頭位にケイ素—ケイ素二重結合を連結した **2** の骨格変換によって **3** を与える反応や、橋頭位がヨウ素で置換された **4** に対してルイス塩基である 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を作用させることによって BPS 骨格が連結した **5** および **6** を与える反応を見出している。今回、その実験結果および GRRM プログラムを用いた反応経路探索の結果を発表する。

Chart 1.



### [参考文献]

- 1) T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2340. 2) Y. Kishimoto, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **2016**, *2*, 235. 3) Y. Yokouchi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 11393.