

反転二重結合を持つ有機ケイ素化合物の合成と新規 π 電子化学種への展開

理学研究科化学専攻 博士課程後期課程 3 年

糠澤 拓実

原子と原子を結び付ける化学結合は分子の構造と反応性、機能発現の根幹を担っており、化学結合の詳細な理解は新しい分子機能発現の鍵になる。特に化学結合の中でも、通常とは異なる結合様式から成る結合（非古典的結合）は、結合の本質的理解の深化だけでなく新たな分子創製にも貢献してきた。例えば、図 1a に示した[1.1.1]プロペランの橋頭位間の単結合は、一般的な四面体配置の結合の一つが逆向きになった「反転結合」として研究されてきた。この反転結合は通常の結合よりも高い活性を持ち、最近ではその活性を利用した新規結合形成反応も報告されている。このような反転した結合は多重結合においても考えることができ、その例がビスクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エンの橋頭位間二重結合である（図 1b）。この化合物については理論的に考察されているのみであったが、ごく最近、我々はそのケイ素類縁体の合成に成功した。しかし、合成した化合物は非常に大きい保護基により安定化されていたため、その反転二重結合の反応性に関してはほとんど知見が得られていなかった。

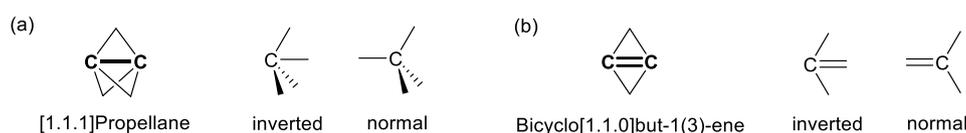


図 1. [1.1.1]プロペランとビスクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン

本研究では、反転二重結合の反応性解明を目指して、より小さい保護基を持つ化合物 **1** を新たに設計し、その合成と反応性調査を行った（図 2）。合成した **1** については、各種分光学的測定と X 線結晶構造解析から反転 Si=Si 結合の構造および電子状態について明らかにした¹。また、化合物 **1** の反転 Si=Si 結合への付加反応から、 π 結合のみから形成された単結合を持つ新規 π 電子化学種（ π 単結合化学種）**2** や **3** が合成できることを見出した²。さらに、化合物 **1** と LiAlH₄ の反応では形式的な開環反応が進行し、これまでに合成例のないシクロプロペニドのケイ素類縁体（シクロトリシレニド）**4** が得られることを突き止めた³。

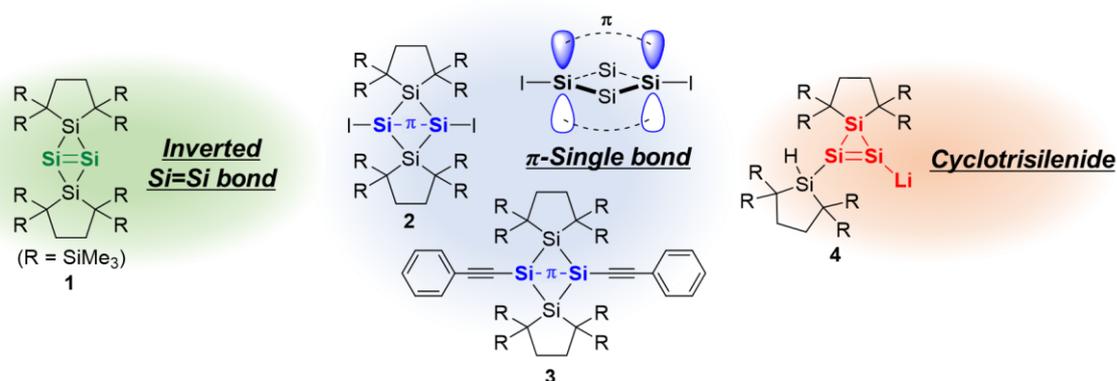


図 2. 化合物 **1** と合成した新規 π 電子化学種

Reference: (1) Nukazawa, T.; Kosai, T.; Honda, S.; Ishida, S.; Iwamoto, T. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 10874-10880. (2) Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9920-9924.; Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 16728-16735.; Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9692-9695. (3) Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *Organometallics* **2021**, 40, 3511-3515.