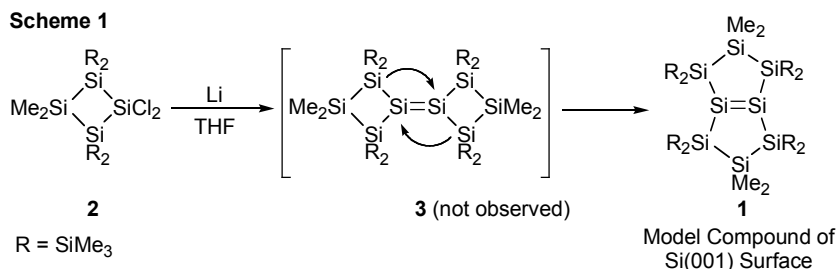


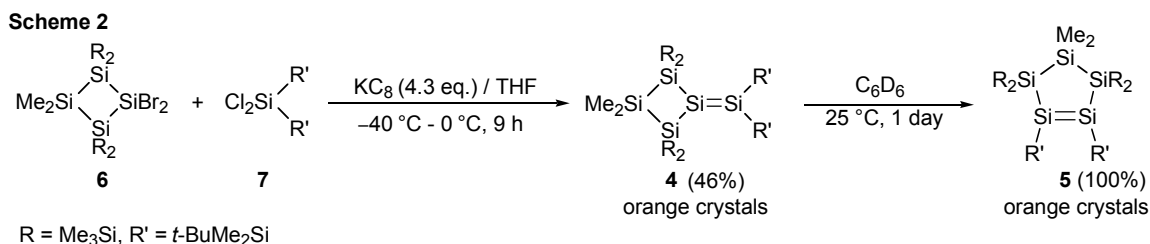
メチレンシクロブタンケイ素類縁体の合成および二重シリル転位による環拡大反応

○降矢裕一、小林秀樹、磯部寛之、岩本武明、吉良満夫（東北大院理）

序 アルケンのケイ素類縁体であるジシレン($R_2Si=SiR_2$)は、アルケンとは異なり容易に多量化する反応中間体である。近年、不飽和ケイ素上に嵩高い置換基を導入することで、エチレンやブタジエン等のケイ素類縁体が安定化合物として合成され、ジシレンはアルケンとは性質の異なる π 電子系であることが明らかになってきている。アルケンには見られないジシレンの反応に1,2位の置換基が交換する反応がある^{1,2}。最近、我々は四員環ジクロロシラン**2**の還元により2つの五員環が縮環したジシレン**1**を合成したが、(Scheme 1)、ジシレン**1**は中間体**3**の環拡大を伴う二重の1,2シリル転位により生成したと推定された。この環拡大を伴うジシレンの異性化反応は縮合多環式ジシレンの合成法として興味深いが、実験的に観測された例はなかった。今回、メチレンシクロブタンケイ素類縁体**4**を合成し、二重の1,2-転位による環拡大反応を明らかにした。



結果・考察 四員環ジブromoシラン**6**とジクロロシラン**7**を $-40^\circ C$ で KC_8 を用いて還元すると、ジシレン**4**が橙色結晶として収率46%で得られた(Scheme 2)。ジシレン**4**の分子構造はX線結晶構造解析で決定した(Figure 1)。この反応では**6**や**7**同士が縮合した生成物は得られなかった。



ジシレン**4**は重ベンゼン中室温でシクロペンテンのケイ素類縁体**5**へと異性化した(Scheme 2)。メチレンシクロブタンはルイス酸触媒存在下でシクロブテンに異性化することが知られているが⁴、無触媒での異性化は知られておらず興味深い。速度論解析により、**4**から**5**への異性化の活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーはそれぞれ $\Delta H^\ddagger = 24.8 \pm 1.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ および $\Delta S^\ddagger = 6.5 \pm 3.2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と求められた。この正の活性化エントロピーは、ケイ素-ケイ素二重結合上の芳香族基の協奏的な1,2-転位が大きな負の活性化エントロピー($-36 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)を持つことと顕著に異なる。このことから、**4**から**5**への異性化は協奏的機構ではなく、段階的な1,2-転位であることが推定された。モデル化合物の理論計算は、この異性化が段階的な機構で進行することを支持し、環拡大した中間体シリレン**8**を経由する機構であることが推定された。以上の結果からこの異性化は環拡大を駆動力とした段階的な1,2-転位であると考えられる。

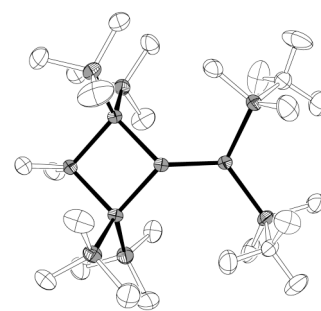
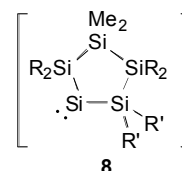


Figure 1. ORTEP drawing of **4**.



$R = Me_3Si, R' = t-BuMe_2Si$

1. Yokelson, H.; Siegel, D. A.; Millevolte, A. J.; Maxka, J.; West, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 1005. 2.

Iwamoto, T.; Okita, J.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 105. 3. Kobayashi, H.; Iwamoto, T.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.*

2005, *127*, 15376. 4. Jiang, M.; Shi, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2239.