

凹面に水酸基を有するボウル型ジオールの合成とスピロシリケートへの誘導

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○稲葉 佑哉¹・猪熊 泰英^{1,2}

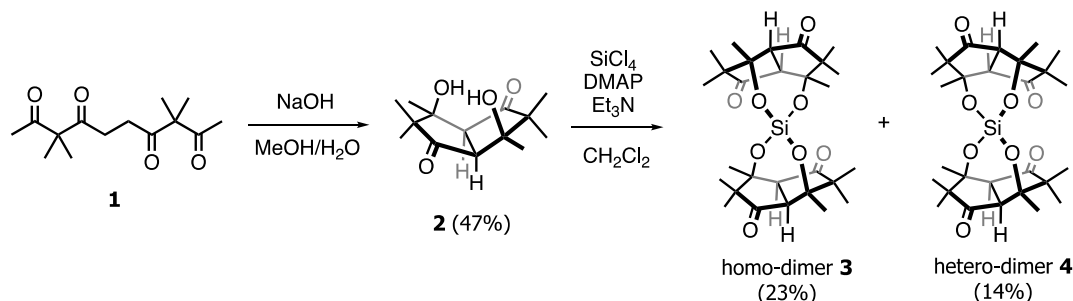
Synthesis of Bowl-shaped Diol Bearing Two Hydroxy Group at Concave Face and Derivatization to Spirosilicates (¹*Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*) ○Yuya Inaba¹, Yasuhide Inokuma^{1,2}

Concave surfaces of bowl-shaped molecules are advantageous to generation of a convergent reaction site by introduction of multiple functionalization. Here, we report bicyclo[3.3.0]octane derivative **2** bearing two hydroxy groups at the concave face was obtained from tetraketone **1** via intramolecular aldol reaction. When compound **2** was treated with tetrachlorosilane, dimerization of the bowl-shaped diol **2** occurred at the two hydroxy groups to give a pair of diastereomers **3** and **4** in 23 and 14% yield respectively. Owing to the steric effect of bulky bowl-shaped diol, spirosilicate dimers **3** and **4** showed high hydrolysis resistance.

Keywords : Bowl-shaped Molecule, Spirosilicate, Oligoketone, Aldol Reaction

ボウル型分子に対して複数の官能基を導入したとき、凹面側にはそれらの官能基が求心的に集合した多点の反応場が与えられる。本研究では、脂肪族テトラケトン分子内アルドール反応が凹面に水酸基を二つ有するボウル型ジオールを与えることを見出し、その二つの水酸基を用いてスピロシリケート型の二量体へと誘導した^[1]。

テトラケトン **1** の分子内アルドール反応によって、ビスクロ[3.3.0]オクタン化合物 **2** を収率 47% で得た。単結晶 X 線構造解析から、化合物 **2** は凹面側に二つの水酸基を持つボウル型構造をしていることが分かった。凹面の水酸基に対して四塩化ケイ素を反応させると、スピロシリケート型二量体 **3** およびそのジアステレオマー **4** がそれぞれ収率 23% および 14% で得られた (Scheme 1)。化合物 **3** および **4** のケイ素中心は二つのかさ高いビスクロ環によって覆われており、過剰量の水および *p*-トルエンスルホン酸の共存下においても加水分解されなかった。このように、ボウル型分子 **2** の凹面上の水酸基はケイ素との反応に有利な構造であり、ボウル型のビスクロ環骨格に由来した高い加水分解耐性を有するスピロシリケートが得られることが分かった。



Scheme 1. Synthesis of bowl-shaped diol **2** and spirosilicate **3** and **4**.

[1] Y. Inaba, Y. Inokuma., *Chem. Lett.*, **2020**, 49, 882-884.