

## 非対称ビスクロ[1.1.1]ペンタシランの合成、官能基化と多量化

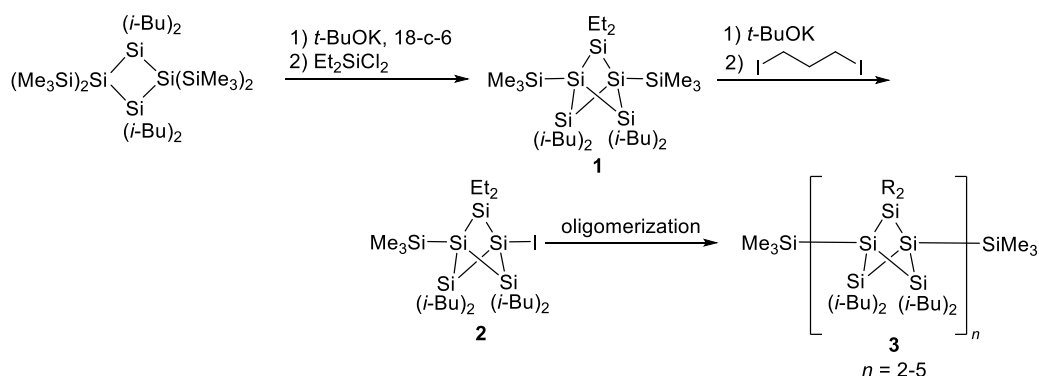
(東北大院理<sup>1</sup>) ○森野 透広<sup>1</sup>・石田 真太郎<sup>1</sup>・岩本 武明<sup>1</sup>

Synthesis, Functionalization, and Oligomerization of an Unsymmetrically-substituted Bicyclo[1.1.1]pentasilane (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yukihiro, Morino<sup>1</sup>, Shintaro Ishida,<sup>1</sup> Takeaki Iwamoto<sup>1</sup>

Oligosilanes, a class of saturated silicon compounds, show delocalization of  $\sigma$  electrons of the Si–Si bonds ( $\sigma$  conjugation) and the  $\sigma$  conjugation is significantly affected by the conformation of the silicon backbones. We have reported bicyclo[1.1.1]pentasilane (BPS) as a characteristic  $\sigma$ -conjugation unit; oligomers of the BPS (persila[ $n$ ]staffane) have extended  $\sigma$  conjugation system due to the substantial interactions between the BPS moieties.<sup>1,2</sup> However, more catenated persila[ $n$ ]staffanes ( $n \geq 4$ ) remain unknown due to their low solubility. We synthesized an unsymmetrically-substituted BPS to improve the solubility of persila[ $n$ ]staffanes. A bridgehead trimethylsilyl group of the BPS can be converted to an iodo group by treatment with *t*-BuOK followed by 1,3-diiodopropane. Treatment of the resulting iodinated BPS with 4-dimethylaminopyridine provided a mixture of persila[ $n$ ]staffanes.

**Keywords :** oligosilane, synthesis, functionalization, oligomerization

ケイ素-ケイ素単結合を主鎖に持つオリゴシランは結合電子が主鎖上で非局在化する  $\sigma$  共役を示し、この  $\sigma$  共役はケイ素主鎖の配座の影響を大きく受けることが知られている。当研究室はケイ素-ケイ素結合が三次元的に固定されたオリゴシランであるビスクロ[1.1.1]ペンタシラン(BPS)をユニットとした直線状オリゴシラン(ペルシラ[ $n$ ]スタファン)を合成し、BPS ユニットの増加とともに効率的に  $\sigma$  共役系が拡張することを明らかにしている<sup>1,2</sup>。しかし、BPS ユニットの増加とともに著しく溶解性が低下し、BPS ユニットの増加が4以上のペルシラ[ $n$ ]スタファンの合成は困難であった。本研究では、BPS ユニットの増加が4以上のペルシラ[ $n$ ]スタファンの合成を目指し、架橋ケイ素上のイソブチル基の一部をエチル基に置換し、対称性を下げた BPS **1** の合成及び単離を行った。その結果、**1** の溶解性は架橋ケイ素上がすべてイソブチル基で置換されたものより向上していることが分かった。また、橋頭位のヨウ素化と続くペルシラ[ $n$ ]スタファン **3** の合成についても述べる。



1) Iwamoto, T.; Tsushima, D.; Kwon, E.; Ishida, S.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2340–2344. 2) Yokouchi, Y.; Iwamoto, T. *Organometallics* **2020**, *39*, 3301–3305.