

1,6-ジシラ[4.4.4]プロペランの高効率合成とその反応性

(筑波大院数理¹・産総研 IRC3²・豊田理研³・筑波大数理物質・TREMS⁴)

○小林 傑¹、飯塚 公佑²、中島 裕美子²、玉尾 皓平³、笹森 貴裕⁴

1,6-Disila[4.4.4]propellane: Improved Synthetic Methodology and Its Unique Reactivity.

(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST, ³TOYOTA Physical & Chemical Research Institute (Toyota Riken), ⁴Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba) ○Suguru Kobayashi¹, Kosuke Iizuka², Yumiko Nakajima², Kohei Tamao³, Takahiro Sasamori⁴

1,6-Disila[4.4.4]propellane (**1**), which has an unique tricyclic disilane skeleton with three tetramethylene tethers, was firstly synthesized a half century ago, but in a quite low yield. In this study, we have investigated the improved synthetic methodology of **1** via the fluoro-dephenylation reactions at the silicon atoms, followed by the di-Grignard cyclization reaction to construct the bridged structure. Its unique reactivity will also be discussed.

Keywords : Silicon, 1,6-disila[4.4.4]propellane, Fluorination, Difluorodisilane

メチレン鎖が架橋して剛直な構造をもつ、三環式ジシラン骨格を有する 1,6-ジシラ[4.4.4]プロペラン (**1**) の合成は半世紀前に報告されている¹。この化合物の持つ特異な構造や性質について興味を持たれるものの、その大量合成の難しさから、詳細な性質解明が進んでいない。本研究では、**1** の更なる物性解明を行うため、下に示すスキームによる高効率合成法を検討した。その結果、ケイ素上の脱フェニル基-フッ素化と、それに次ぐ Grignard 反応により架橋構造を構築することを繰り返し、1,6-ジシラ[4.4.4]プロペラン (**1**) の新たな高効率合成法を見出したので、報告する。また、1,6-ジシラ[4.4.4]プロペラン中の Si-Si 結合の臭素切断と臭素体の Li 還元などの特異な反応性についてもあわせて述べる。

1) Tamao, K.; Kumada, M.; Noro, A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 169.

