

## トリス(ビシクロ[1.1.0]ブチル)シランの物性と異性化

(静岡大理) ○小松 青空・坂本 健吉

Properties and Isomerization of Tris(bicyclo[1.1.0]butyl)silanes (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Aosora Komatsu, Kenkichi Sakamoto

The title compound consists of three bicyclobutyl groups (Bcb) on a silicon atom. Since the bicyclobutane ring has a highly distorted  $\sigma$ -bond and the fused positional carbons are thought to have highly p-like molecular orbitals, we predicted that orbital interactions similar to  $\pi$ -electron systems would occur in the molecule. In this study, a characteristic electronic absorption band around 255 nm was observed only when three bicyclobutyl groups were attached to silicon. This is thought to be an intramolecular orbital interaction via the space between the bicyclobutyl groups, and will be discussed along with verification by theoretical calculations. Bicyclobutane can be isomerized to cyclobutene or butadiene by heat, light, or acid. We expected the same reaction to occur with the silicon-bonded bicyclobutyl group, and aimed to synthesize the isomers under various reaction conditions.

**Keywords** : *Organosilicon Chemistry; Bicyclobutane; Through-space interaction; Isomerization*

表題化合物 **1** は一つのケイ素上にビシクロブチル基 (Bcb 基) が3個導入されたものである。ビシクロブタン環の縮環部は非常に歪んだ  $\sigma$  結合であり、縮環部位の炭素には p 性の高い軌道が存在していると考えられる。このため、分子内で  $\pi$  電子系と類似の軌道間相互作用が起こるのではないかと予想される。今回、**1** において 255 nm 付近に特徴的な電子吸収帯を観測した。この吸収は、Bcb 基が1個～2個の対照化合物では観測されないため、3個の Bcb 基間の分子内空間経由軌道間相互作用の結果である。理論計算によると、**1** においてのみ HOMO の上昇が起きることが示された。

また、ビシクロブタンは熱や光、酸によってシクロブテンなどへ異性化することが知られている。今回のケイ素に結合した Bcb 基でも同様の反応が起こると期待し、加熱や光照射、ブレンステッド酸、ルイス酸など、各種の反応条件で異性体の合成を目指した。この反応で得られる化合物 **2** は分子内3重メタセシス反応によって、新規骨格であるヘキサヒドロシラフェナレン **3** へ変換することができると期待される。

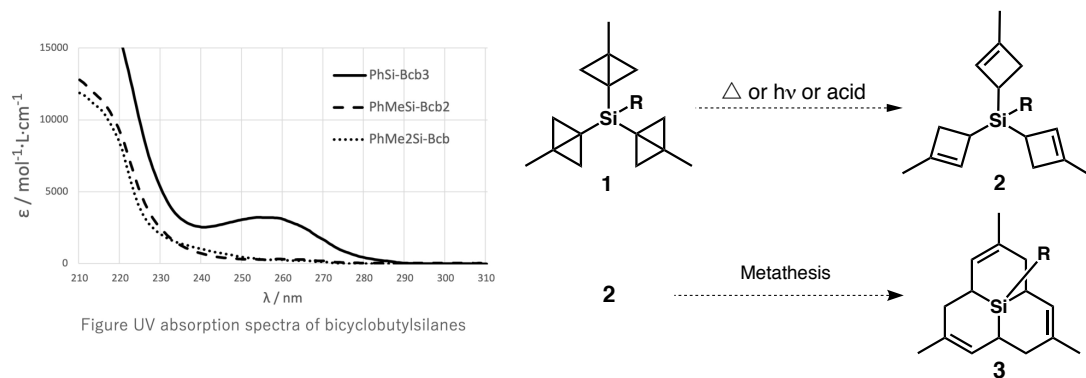


Figure UV absorption spectra of bicyclobutylsilanes