

in,out-ジブチルジシラビシクロ[10.10.10]アルカンの合成と溶液中の同相変換

(都立大院都市環境¹⁾ ○本吉 玄¹・稲垣 佑亮¹・瀬高 渉¹

Synthesis of In,out-dibutyldisilabicyclo[10.10.10]alkane and its Homeomorphic Conversion in Solution (¹*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*)

○Gen Motoyoshi,¹ Yusuke Inagaki,¹ Wataru Setaka¹

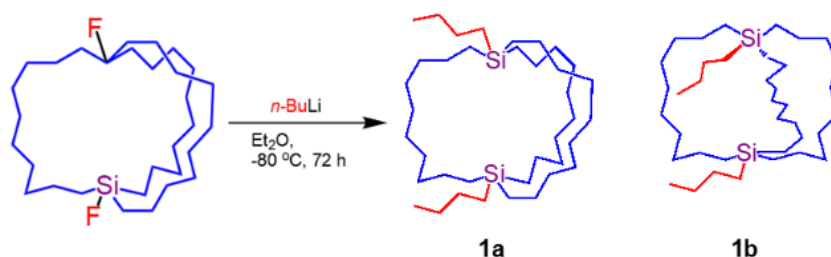
Bicycloalkanes exhibit several in/out-forms with differences in the orientation of the bridgehead substituents. If the molecular backbone is a large-scale flexible structure, it is expected to undergo a homeomorphic conversion in which one cage side chain slips through a ring composed of other chains, resulting in a change in the structure. In this study, the in,out-form (**1b**) of dibutyldisilabicyclo[10.10.10]alkane were synthesized. The homeomorphic conversion in solution was analyzed by observing the chemical exchange of methyl signals in **1b**, using temperature-dependent NMR spectra, and the activation energy for the conversion was estimated.

Keywords : *Macrocyclic Compound, Bicycloalkanes, Homeomorphic Conversion, Chemical Exchange, Organosilicon Compound.*

橋頭位元素が 14 族元素である大規模なビシクロアルカンには、橋頭位置換基の配向の異なる *out,out*-体や *in,in*-体などのいくつかの構造が考えられる。その一部は 1 つのかご側鎖が他の鎖で構成される環をすり抜けて構造が変化する同相変換を示す。最近当研究室では、ケイ素を橋頭位としたビシクロアルカンの置換基配向が異なる構造体の同時合成法を確立し、2 種類のジアステレオマーが生成することを報告した。¹ 本研究では、*n*-ブチル基を置換基として有するジシラビシクロアルカン **1a**, **1b** を設計し、同相変換について NMR により調査した。

ジフルオロジシラビシクロアルカン(**2**)¹に対して、*n*-ブチルリチウムを作用させ、2 種類のジアステレオマーの混合物を得た(**Scheme 1**)。NMR スペクトルのシグナル対称性より **1a** は *D*₃ 対称の *out,out*-体、**1b** は *C*_s 対称の *in,out*-体であることが示された。また、**1b** については、温度可変 NMR において、*in* と *out* のメチル基同士の化学交換、すなわち同相変換が観察され、そのエネルギー障壁を評価した。

Scheme 1



1) Y. Ikeda, Y. Inagaki, W. Setaka, *Chem Commun.* **2021**, 57, 7838.