

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 17:15 会 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-2vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：砂田 祐輔、水畑 吉行

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[F1231-2vn-01]

ヒドリド還元による無酸素ポリ(ジメチルシリレン)の合成と高分子量ポリカルボシランへの変換

○若山 拓実¹、本武 陽一²、佐藤 光彦³、久新 莊一郎¹ (1. 群馬大学、2. 一橋大学、3. 東京工科大学)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[F1231-2vn-02]

予想外なB-C結合開裂を引き起こすイミノホスホナミドクロロシリレンとKBHET₃との反応○淡路 拓矢¹、高橋 慎太郎¹、石井 昭彦¹、中田 憲男¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[F1231-2vn-03]

イミノホスホナミド配位子により安定化された二配位シリリウミリデンの合成と反応性

○風間 勇悟¹、中谷 一貴¹、石井 昭彦¹、橋爪 大輔²、中田 憲男¹ (1. 埼玉大院理工、2. 理化学研究所)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[F1231-2vn-04]

拡張トリプチル基を有する高周期14族元素二価化学種の合成と酸化反応

○若狭 優惟¹、箕浦 真生¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[F1231-2vn-05]

Sn₂C₂四員環1,3-ビススタンニレンの合成とその構造○浅川 哲平¹、菅又 功¹、箕浦 真生¹ (1. 立教大学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[F1231-2vn-06]

安定なゲルマニウム(II)ヒドリドと二酸化炭素との反応：触媒的ヒドロホウ素化反応への展開

○赤間 瞭¹、渡邊 亮太²、石井 昭彦¹、中田 憲男¹ (1. 埼玉大院理工、2. 埼玉大理)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[F1231-2vn-07]

ロジウムと4価金属からなるオキソ架橋異種多核金属錯体の合成と反応性

○森 裕樹¹、田中 真司³、真島 和志²、草本 哲郎¹、劔 隼人¹ (1. 阪大院基礎工、2. 阪大院薬、3. 産総研触媒化学融合RC)

◆ 日本語

17:05 ~ 17:15

[F1231-2vn-08]

(アミノシリル) ボランを用いるスチリルベンゾフランへのシリレントランスファー：炭素骨格再構築と脱芳香化を伴った含ケイ素環形成

○岡本 良紀¹、稲垣 実希¹、鳥越 尊¹、大村 智通¹ (1. 京都工芸繊維大学)

ヒドリド還元による無酸素ポリ(ジメチルシリレン)の合成と高分子量ポリカルボシランへの変換

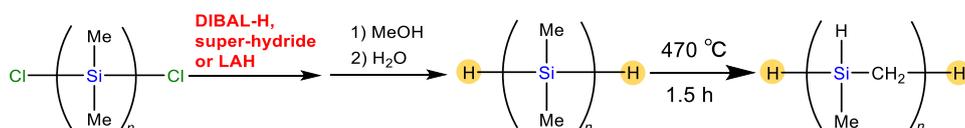
(群馬大院理工¹・一橋大院ソーシャル・データサイエンス²・東京工科大セラミックス複合材料センター³) ○若山 拓実¹・本武 陽一²・佐藤 光彦³・久新 莊一郎¹

Synthesis of Oxygen-Free Poly(dimethylsilylene) by Hydride Reduction and Its Transformation to High Molecular Weight Polycarbosilane (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²Graduate School of Social Data Science, Hitotsubashi University, ³The Center for Ceramic Matrix Composites, Tokyo University of Technology) ○ Takumi Wakayama,¹ Yoh-ichi Mototake,² Mitsuhiro Sato,³ Soichiro Kyushin¹

The heat resistance of silicon carbide fibers is known to be reduced due to a trace amount of oxygen contained in the fiber. We synthesized hydrogen-terminated oxygen-free poly(dimethylsilylene) by hydride reduction. Polycarbosilane was synthesized by using this. The high molecular weight component was significantly increased compared with polycarbosilane containing a trace amount of oxygen.

Keywords : Silicon Carbide Fiber; Polycarbosilane; Oxygen-Free Poly(dimethylsilylene)

炭化ケイ素繊維は優れた耐熱性材料であるが、繊維内に含まれている微量の酸素のため、耐熱性などの物性が低下することが知られている。当研究室では、重合後のポリ(ジメチルシリレン)を加水分解前にメチル化することによって、無酸素ポリ(ジメチルシリレン)を合成した¹⁾。本研究では、以下の方法で重合後のポリ(ジメチルシリレン)を加水分解する前にヒドリド還元することによって、末端が水素原子のポリ(ジメチルシリレン)の合成を行った。さらに、これを加熱してポリカルボシランにした。



合成したポリカルボシランの GPC チャートから、微量の酸素を含むポリカルボシランと比べて高分子量成分が大幅に増加していることがわかった(図 1)。さらに、ポリ(ジメチルシリレン)の重合度の違いによりポリカルボシランの分子量分布がどのように変化するか調べた。

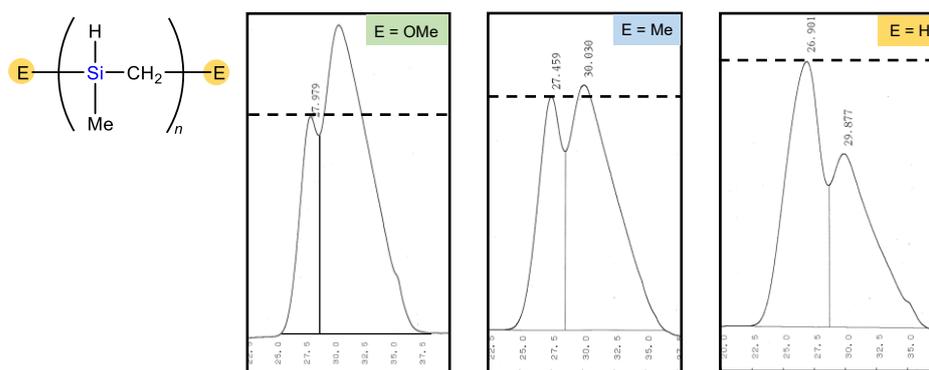


図 1. ポリカルボシラン(左: 末端がメトキシ基, 中央: 末端がメチル基, 右: 末端が水素原子)の GPC チャート(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体, THF)。

1) S. Kyushin, K. Mizoguchi, T. Tanaka, T. Yamanobe, K. Hayashi, *Organometallics* **2020**, *39*, 4651.

予想外な B–C 結合を引き起こすイミノホスホナミドクロロシリレンと KBHET₃ との反応

(埼玉大院理工) ○淡路 拓矢・高橋 慎太郎・石井 昭彦・中田 憲男
 Reaction of Iminophosphonamido-chlorosilylene with KBHET₃ Inducing Unexpected B–C Bond Cleavage (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Takuya Awaji, Shintaro Takahashi, Akihiko Ishii, Norio Nakata

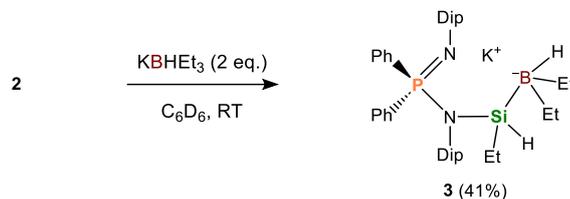
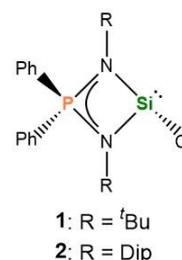
It is known that the reaction of silylene with borohydride compounds produces simple Lewis acid-base adduct and/or induces the insertion of silicon atom to B–H bond. Meanwhile, we have already reported the synthesis of iminophosphonamido-silylenes (**1** and **2**), which exhibit unique reactivities and diverse coordination chemistry based on their strong donor properties. Here we present the reaction of Dip-substituted silylene **2** (Dip = 2,6-diisopropylphenyl) with KBHET₃.

When **2** was allowed to react with 2 equivalents of KBHET₃ in C₆D₆, colorless crystals were obtained. X-Ray crystallographic analysis reveals that the product in this reaction is diethylsilylborate **3**, which was formed by unexpected B–C bond cleavage of triethylborate moiety.

Keywords : Silylene, Iminophosphonamido, Hydride reduction, Bond Cleavage

シリレンとホウ素水素化物との反応では、単純な Lewis 酸・塩基付加体や B–H 結合にシリレンケイ素原子が挿入する反応が知られている¹⁻³⁾。一方、当研究室ではイミノホスホナミド配位子を有するクロロシリレン(**1** および **2**)の合成に成功しており、強いσ-ドナー性に基づく特異な反応性や多様な配位化学を明らかにしている^{4,5)}。本発表では、かさ高い Dip 基(Dip=2,6-diisopropylphenyl)を有するシリレン **2** と KBHET₃ との反応から予想外な B–C 結合開裂反応を見出したので報告する。

2 と 2 当量の KBHET₃ を重ベンゼン中、室温で作用させたところ、無色結晶が得られた。この結晶の X 線構造解析の結果、生成物はトリエチルボラート部位の予想外な B–C 開裂を伴って生成したジエチルシリルボラート **3** であった(収率 41%)。



- 1) T, Kajiwarra.; N, Takeda.; T, Sasamori.; N, Tokitoh. *Organometallics* **2004**, *23*, 4723–4734.
- 2) S, N, Swamy.; K, V, Raj.; K, Vanka.; S, Sen.; H, W, Roesky. *Chem. Commun.* **2019**, *55* 3536–3539.
- 3) S, Khoo.; C, Siu.; C. W. So. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9551–9559.
- 4) S, Takahashi.; J, Sekiguchi.; A, Ishii.; N, Nakata. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4055–4059.
- 5) S, Takahashi.; A, Ishii.; N, Nakata. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6728–6731.

イミノホスホナミド配位子により安定化された二配位シリリウムシリデンの合成と反応性

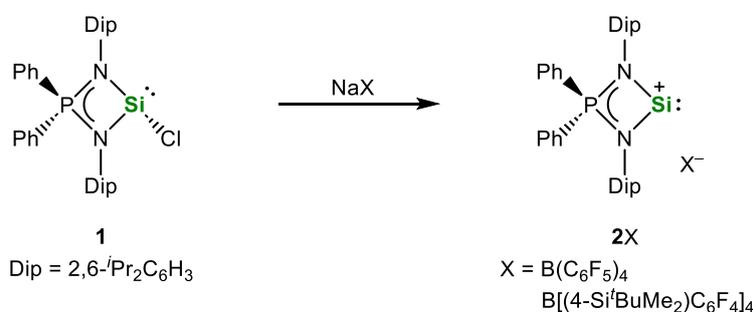
(埼玉大院理工¹・理化学研究所²) ○風間 勇悟¹・中谷 一貴¹・石井 昭彦¹・橋爪 大輔²・中田 憲男¹

Synthesis and Reactivities of Two-coordinated Silyliumylidene Stabilized by an Iminophosphonamide Ligand (¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²RIKEN) ○Yugo Kazama,¹ Kazuki Nakaya,¹ Akihiko Ishii,¹ Daisuke Hashizume,² Norio Nakata¹

Silyliumylidenes are expected to have ambiphilic character of high Lewis acidity and basicity due to the silicon atom having a lone pair of electrons and two vacant p-orbitals. Although many examples of silyliumylidenes stabilized by appropriate ligands or Lewis base coordination have been reported in recent years, the synthesis and reactivities of two-coordinated silyliumylidenes are quite limited. Meanwhile, we have successfully synthesized chlorosilylenes (**1**) supported by an iminophosphonamide ligand, which shows strong electron donating property. In this presentation, we report the synthesis of two-coordinated silyliumylidene (**2⁺**) by a chloride abstraction reaction of **1**. We also describe some reactivities of **2⁺** towards small molecules and transition metal complexes.

Keywords : Silylene; Silyliumylidene; Iminophosphonamide; Complexation

カチオン性のケイ素二価化学種であるシリリウムシリデンは、ケイ素原子上の二つの空の軌道による高い Lewis 酸性と、一つの孤立電子対による Lewis 塩基性のアンビフィリックな性質を示すことが期待される。シリリウムシリデンは不安定な化学種であり、適切な配位子や Lewis 塩基の配位による安定化を受け合成される。近年、多くのシリリウムシリデンの例が報告されているが、二配位のシリリウムシリデンの例やその反応性に関する報告は限られている。当研究室では、強い電子供与性配位子であるイミノホスホナミド配位子により安定化されたクロロシリレン **1** の合成に成功しており、その高い σ ドナー性に起因する特異な反応性を見出している¹⁾。本研究では、**1** の塩素引き抜き反応から対応する二配位シリリウムシリデン **2⁺** を合成した。また、合成したシリリウムシリデンの小分子や遷移金属錯体に対する反応性についても検討したので併せて報告する。



1) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4055.

拡張トリプチシル基を有する高周期 14 族元素二価化学種の酸化反応

(立教大理) ○若狭 優惟・箕浦 真生

Oxidation Reaction of Divalent Species of Group 14 Elements Having Extended Triptycyl Groups (*College of Science, Rikyo University*) ○Yui Wakasa, Mao Minoura

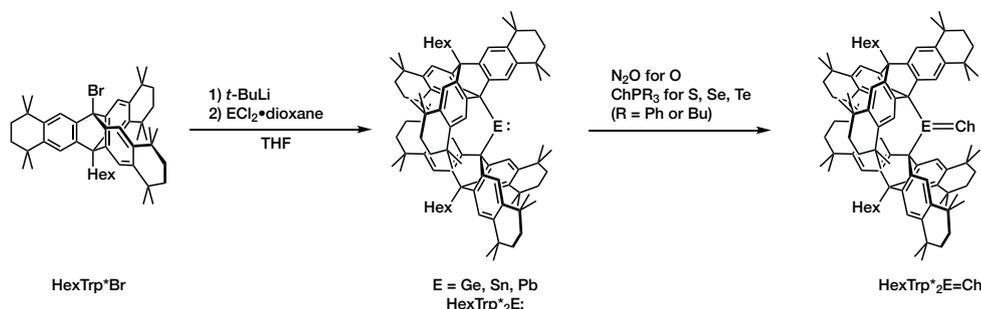
Heavy ketones ($R_2E=O$, $E = Si, Ge, Sn, Pb$) are heavier analogues of ketone which have been known as highly reactive species. To isolate highly reactive species, it is important to introduce bulky substituents around the reactive chemical bond. We have designed and synthesized an extended triptycyl group, Trp* which can be used to stabilize highly reactive species and tune the crystallinity by introducing a Hex chain at the bridge position (HexTrp*). We have succeeded isolation of divalent species, germylene, stannylene and plumbylene having HexTrp* groups (HexTrp*₂E:, $E = Ge, Sn, Pb$). We will also report the reactivity of those divalent species.

Keywords : Triptycene; Heavy ketones; Group

14 elements; Crystal engineering; X-ray single crystal analysis

ケトン(C=O)の炭素を同族の高周期元素に置き換えた重いケトン(E=O, $E = Si, Ge, Sn, Pb$)は高い反応性を有することから、単離例はケイ素およびゲルマニウム類縁体であるシラノン¹、ゲルマノン²それぞれ一例のみである。我々はトリプチシル骨格を有する剛直なアルキル置換基(Trp*)を活用することで、多くの高反応性化学種の合成単離を行ってきた。また、最近 Trp*基の橋頭位にヘキシル基を導入することにより、電子的な影響を与えることなく、化合物の結晶性向上が可能であることを見出している(HexTrp*)。本発表では、重いケトン類の有用な前駆体となる HexTrp*基を用いた Ge, Sn, Pb の二価化学種の合成を行い、それらの酸化反応による重いケトン類の合成について報告する。

HexTrp*Br を用いて HexTrp*₂E:($E = Ge, Sn, Pb$)をそれぞれ赤橙色、赤色、紫色固体として合成単離を行った。これら二価化学種の亜酸化窒素との反応では酸化反応が進行した。対応するカルコゲン化反応についても報告する。



1) R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9425–9428.

2) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chem.* **2021**, *4*, 361–365.

Sn₂C₂ 四員環 1,3-ビススタンニレンの合成とその構造

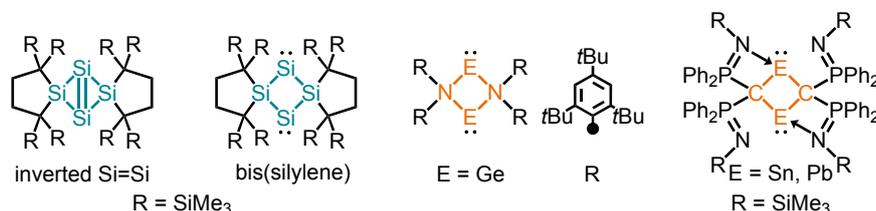
(立教大理¹) ○浅川 哲平¹・菅又 功¹・箕浦 真生¹

Synthesis and structure of a 1,3-bis(stannylene) with Sn₂C₂ four-membered ring (¹College of Science, Rikkyo University) ○Teppei Asakawa,¹ Koh Sugamata,¹ Mao Minoura¹

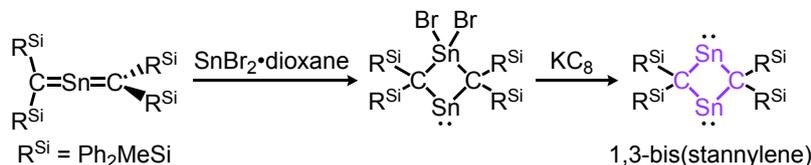
Four-membered ring compounds containing heavier main group elements have been studied due to their unique structures and properties. Recently, synthesis of a tetrasilabicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene with an inverted Si=Si bonds has been reported. However, there are very few reports on its isomers, such as the four-membered ring 1,3-bis(metallylene). Recently, we have reported the synthesis of a four-membered ring stannylene by the reaction of the liner 2-stannapropadiene with SnBr₂. Herein, the reduction of the four-membered ring stannylene gave the corresponding 1,3-bis(stannylene). The detailed synthesis and structure of the isolable 1,3-bis(stannylene) will be discussed.

Keywords : Stannylenes; Silyl substituent; Tin; X-ray structural analysis

高周期典型元素を含む四員環化合物は、その特徴的な構造や性質に興味もたれている。最近、Si₄骨格をもつ四員環化合物が合成・単離され、反転した Si=Si 結合を有することが明らかにされた¹⁾。ビスシリレンは反転二重結合化合物の異性体と考えられるが、その寄与はほとんどないことが報告されている。このような四員環 1,3-ビスメタリレンの報告例は極めて少なく、配位安定化されたものや隣接窒素原子により安定化された E₂N₂ 型のものに限られている²⁾。



最近我々は、直線アレン型 2-スタンナプロパジエンと臭化スズ(II)との反応により、対応する四員環スタンニレンが得られることを明らかにした。本発表では、その四員環スタンニレンを還元することにより、Sn₂C₂ 型 1,3-ビススタンニレンを安定な化合物として単離した。その構造や性質について報告する。



1) T. Iwamoto, T. Abe, K. Sugimoto, D. Hashizume, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4371–1375.

2) P. P. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 22, 1587–1589; W. P. Leung, Z. X. Wang, H. W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2501–2503.

安定なゲルマニウム(II)ヒドリドと二酸化炭素との反応：触媒的ヒドロホウ素化反応への展開

(埼玉大院理工¹・埼玉大理²) ○赤間 瞭¹・渡邊 亮太²・石井 昭彦¹・中田 憲男¹
 Reaction of stable germanium (II) hydride with carbon dioxide: Application to catalytic hydroboration (¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²Faculty of Science, Saitama University) ○Ryo Akama,¹ Ryota Watanabe,² Akihiko Ishii,¹ Norio Nakata¹

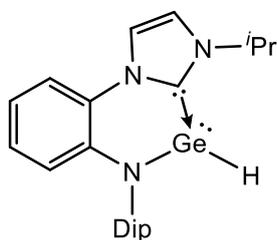
Since the first report of stable germanium (II) species by Lappert, numerous stable germanium (II) species supported by various ligands have been published. Among them, only three examples of germanium (II) hydride, in which one of the substituents of germanium (II) species is a hydrogen atom, has been reported, so that studies on their reactivities have been limited. Here, we present the synthesis of germanium (II) hydride **1** supported by an intramolecular NHC-amino ligand (NHC = *N*-heterocyclic carbene) and its reactivities and catalytic application for the hydroboration reaction of carbon dioxide.

For example, **1** was readily reacted with CO₂ or CS₂ in C₆D₆ to quantitatively furnish the corresponding adducts **2** or **3**, respectively. **1** can also act at an effective catalyst for the hydroboration of CO₂ with pinacolborane (HBpin).

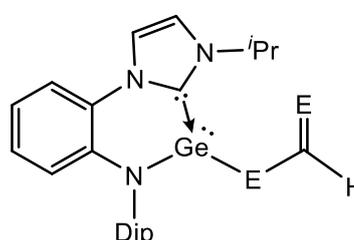
Keywords : Germanium; Hydrogermylene; Carbon dioxide; Hydroboration; *N*-formylation

カルベンの高周期類縁体であるゲルマニウム(II)化学種は、Lappert によって初めて報告されて以来、様々な配位子により多くの安定ゲルマニウム(II)化合物が報告されている。その中で、ゲルマニウム原子上の置換基の一つが水素原子であるゲルマニウム(II)ヒドリドは、わずか3例しか報告されておらず、その反応性に関する研究も限られている。本研究では、分子内 NHC-アミノ配位子 (NHC = *N*-ヘテロ環状カルベン) を導入したゲルマニウム(II)ヒドリド **1** を合成し、種々の試薬を用いた反応性を検討したので報告する。

例えば、**1** は二酸化炭素および二硫化炭素と容易に反応し、それぞれ対応する付加生成物 **2** および **3** が定量的に生成した。また、触媒量 (5 mol%) の **1** と HBpin を用いた二酸化炭素のヒドロホウ素化反応や生成したギ酸誘導体を用いたアミンの *N*-ホルミル化反応についても検討したので併せて報告する。



1 (77%), Dip = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃



2 (E = O), **3** (E = S)

- 1) Gynane, M. J. S.; Harris, D. H.; Lappert, M. F.; Power, P. P.; Riviere, P.; Riviere-Baudet, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.

ロジウムと 4 価金属からなるオキソ架橋異種多核金属錯体の合成と反応性

(阪大院基礎工¹・産総研 触媒化学融合 RC²・阪大院薬³) ○森 裕樹¹・田中 真司²・真島 和志³・草本 哲郎¹・劔 隼人¹

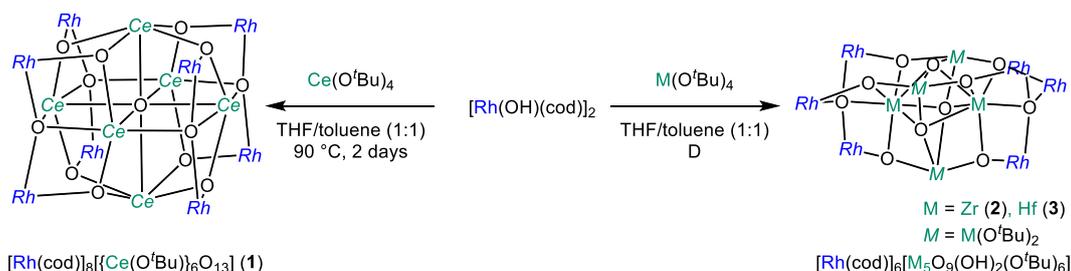
Synthesis and Reactivity of Oxo-bridged Multi-nuclear Complexes Containing Rhodium and Tetra-valent Metals (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST, ³Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University)

○Hiroki Mori¹, Shinji Tanaka², Kazushi Mashima³, Tetsuro Kusamoto¹, Hayato Tsurugi¹

Oxo-bridged heterometallic complexes composed of polyacids with other metals on the bridging oxo ligands have attracted attention due to the similarity to the active site of recently developed single-atom catalysts (SACs). Catalytic performance of the active site for SACs is significantly affected by the surrounding environment; synthesis and clarification of the electronic structure for noble metal-decorated polyacids provide the important insights into the characteristics of SACs. Herein, we report on the synthesis and structure of a tetradeca-nuclear complex, $[\text{Rh}(\text{cod})]_8[\{\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})\}_6\text{O}_{13}]$ (**1**), containing a Lindqvist-type cerium polyoxometalate core surrounded by eight cationic rhodium species by treating $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})]_2$ with $\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, while reactions with $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) gave undeca-nuclear complexes, $[\text{Rh}(\text{cod})]_6[\text{M}_5\text{O}_9(\text{OH})_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (**2**: $\text{M} = \text{Zr}$, **3**: $\text{M} = \text{Hf}$). Among the synthesized heterometallic clusters, we found that reduction of complex **1** with Cp^*_2Co afforded the corresponding one-electron reduced mixed-valent complex **4** with keeping the tetradeca-nuclear structure.

Keywords: Rhodium complex, Cerium complex, Oxo-bridged ligand, Multi-metallic cluster, Reduction

ポリ酸のオキソ架橋を介して他の金属を導入した異種多核金属錯体は、金属酸化物に単原子の金属を担持した single-atom catalysts (SACs) の活性点に類似した構造である。SACs では活性点の反応活性や電子状態に担体の影響が強く現れることから、貴金属で修飾したポリ酸の合成と構造や電子状態の解明は、SACs が示す特性解明につながる重要な知見となる。今回われわれは、 $\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ と $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})]_2$ の反応により、セリウムから成る Lindqvist 型ポリ酸のオキソ架橋に 8 個のロジウムが導入された 14 核錯体 $[\text{Rh}(\text{cod})]_8[\{\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})\}_6\text{O}_{13}]$ (**1**) が得られることを見出した。また、 $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ とロジウム錯体の反応では、11 核錯体 $[\text{Rh}(\text{cod})]_6[\text{M}_5\text{O}_9(\text{OH})_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**2**), Hf (**3**)) を得た。それぞれ錯体を Cp^*_2Co により還元すると、錯体 **1** を用いた場合にセリウム中心が還元された混合原子価錯体を与えることを見出した。DFT 計算による各錯体の軌道エネルギー準位に対する金属の影響についても発表する。



(アミノシリル)ボランを用いるスチリルベンゾフランへのシリレントランスファー：炭素骨格再構築と脱芳香化を伴った含ケイ素環形成

(京都工芸繊維大学) ○岡本 良紀・稲垣 実希・鳥越 尊・大村 智通

Silylene Transfer to Styrylbenzofurans from (Aminosilyl)boronic Ester: Formation of Silicon-Containing Rings through Carbon Skeletal Reorganization with Dearomatization (*Kyoto Institute of Technology*) ○Yoshiki Okamoto, Miki Inagaki, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

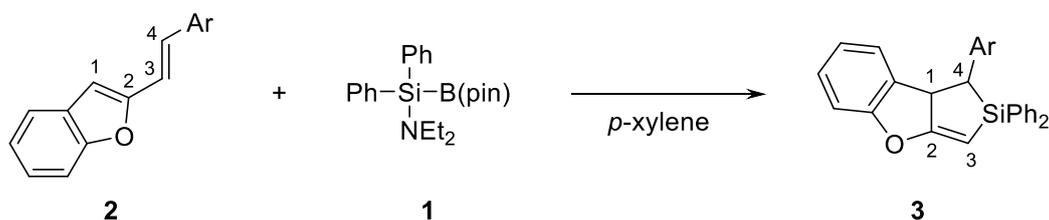
The reaction of silylene ($:\text{SiR}_2$) with (*E,E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene proceeds through carbon skeletal reorganization of the diene to afford 2,3-diphenyl-2,3-dihydrosilole.¹⁾ This reaction pattern of silylene has never been studied for the substrates other than 1,3-dienes.²⁾ Herein, we describe a related reaction of silylene with 2-(β -styryl)benzofurans.

The reaction of (aminosilyl)boronic ester **1** and (*E*)-2-(β -styryl)benzofuran (**2**) was carried out in heated *p*-xylene. We found that silicon-containing ring formation took place with carbon skeletal reorganization and dearomatization to afford **3**. This reaction proceeded through silylene transfer from **1** to the double bond of **2** as a key elementary step.

Keywords : Skeletal Reorganization; Silylene; Silylboronic Ester; Benzofuran; Silole

二価ケイ素化学種シリレン($:\text{SiR}_2$)と(*E,E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンの反応は、ジエンの炭素骨格再構築を伴って進行し、2,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロシロールを与えることが知られている¹⁾。一方、1,3-ジエン以外の基質には、研究は展開されていなかった²⁾。今回、2-(β -スチリル)ベンゾフランで同形式の反応が進行することを明らかにした。

(アミノシリル)ボラン **1** と (*E*)-2-(β -スチリル)ベンゾフラン (**2**) を *p*-キシレン中で加熱したところ、炭素骨格再構築と脱芳香化を伴う含ケイ素環形成が進行し、**3** が生成することを見出した。**1** から **2** の二重結合部位へのシリレントランスファーを起点として反応が進行したと考えられる。



1) (a) H. Sakurai, Y. Kobayashi, R. Sato, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1983**, 1197; (b) H. Appler, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 261; (c) I. Sasaki, A. Maebashi, J. Li, T. Ohmura, M. Sugimoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101573.

2) 稲垣, 鳥越, 大村, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K503-2am-05.