日本化学会 第102春季年会 (2022)

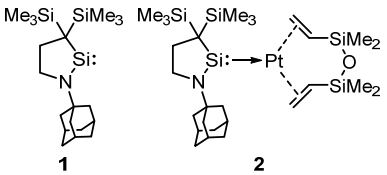
安定性と反応性をもつ単離可能な低配位ケイ素化合物

（東北大院理）○岩本 武明
Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Takeaki Iwamoto

Low-coordinate silicon compounds such as multiply bonded compounds and divalent compounds are major reactive species of silicon. As these compounds generally tend to undergo auto-oligomerization, protecting groups are required for the synthesis of the low-coordinate silicon compounds as isolable/persistent compounds. We have synthesized various low-coordinate silicon compounds balancing thermal stability and reactivity. In this presentation, I would like to share our recent results on these fascinating silicon species.
Keywords：Silicon; Stabilization; Unsaturated Compounds

ケイ素の多重結合化合物や二価化合物はケイ素の主要な活性化学種である。これらは自発的に多量化するため、安定化合物として合成するには保護基が必要である。そのため、これらの化学種の構造や反応性の多様性は制限されている。私たちは、電子的摂動の小さいアルキル基を基軸に保護基の立体保護と電子供与を調整することで、安定性と反応性をもつ単離可能な新規低配位ケイ素化合物を創出し、分子変換試剤や金属配位子としての可能性も追究した。本講演では、最近の成果を紹介する。

二価ケイ素化合物（シリレン）は 2 つの置換基と孤立電子対と空軌道を持つ一重項カルベンに相当するケイ素化合物である。シリレンは N ヘテロ環状カルベン（NHC）と同様に、電子供与基を複数ケイ素上に導入すると電子的に安定化された化合物になるが、シリレンに特徴的な求電子性は失われてしまう。私たちはアルキル基とアミノ基が 1 つずつ導入された環状アルキルアミノシリレン（CAASi）**1** を合成し、**1** が、150℃で 48 時間全く分解しない高い熱的安定性を持つ一方で、電子供与基を持たない環状ジアルキルシリレンに匹敵する高い反応性を示し、シリレンに特徴的な電子状態を保持していることを明らかにした。シリレン **1** はベンジル位やアリル位の C-H 結合に挿入する反応や、環状アルケンのアリル位、ホモアリル位、ベンジル位、ホモベンジル位の水素を脱離させて芳香族化させる反応を示した。これは従来のシリレンでは見られない分子間の C-H 結合活性化反応であり、熱的に安定でシリレンに特徴的な電子状態の持つ **1** を用いることで見出すことできた反応性である。また、**1** を配位子に持つ新規白金錯体 **2** を合成し、触媒量の **2** を用いることで末端アルケンのヒドロシリル化が進行することを見出した。この反応は NHC が配位した類似の白金錯体を用いた場合よりも収率よく進行した。**2** を用いることで官能基を持つ末端アルケンのヒドロシリル化も可能あり、**1** が優れた配位子になることを見出した。

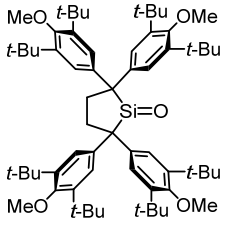


1 **2**

Si=O 二重結合をもつ化合物は、カルボニル化合物のケイ素類縁体として 100 年以上前から追究されてきた化合物である。Si=O 二重結合は大きな分極と弱いパイ結合

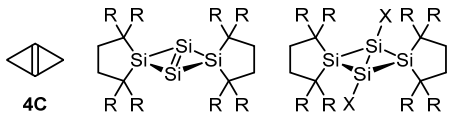
© The Chemical Society of Japan

を持つため、Si=O 二重結合化合物は容易に多量しやすく、安定化合物として知られているのは、その多量体であるシリコーン、および Lewis 酸・塩基の配位や電子供与基の導入により Si=O 結合の分極が抑制されたものであった。私たちはそのような配位や電子供与基を持たないケトンのケイ素類縁体 **3** を合成単離することに世界で初めて成功した。**3** は結晶中及び溶液中室温で安定であるが、ヒドロシリル化や[2+2]環化反応など様々な二分子反応を示すことを明らかにした。またトリアリールボランの B–C 結合が切断される反応や、エーテルの C–O 結合とベータ位の C–H 結合が切断される反応など、従来の単離可能な Si=O 結合化合物では見られなかった反応を見出した。



3

橋頭位に二重結合をもつ最小の二環式アルケンであるビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン **4C** は安定に合成された例のない有機分子である。私たちはそのケイ素類縁体 **4** を安定化合物として合成し、この化合物が π 結合と反転した立体配置の σ 結合からなる二重結合を持つことを明らかにした。反転した立体配置の σ 結合とは[1.1.1]プロペランの橋頭位間にみられるような、結合の出る向きが通常と逆の結合のことを指す。また **4** の橋頭位ケイ素上をハロゲン化することで、平面のケイ素骨格を持つビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体 **5** に誘導できることを見出した。一般にビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体は折れ曲がったケイ素骨格を持つが、**5** は架橋ケイ素原子上の嵩高いアルキル置換基同士の反発により、ケイ素骨格が平面に固定されている。**5** の橋頭位ケイ素間結合は π 型の単結合であり、通常の σ(Si–Si)結合よりも 10%ほど伸長し、可視領域に吸収帯を示すなど、従来の Si–Si 単結合にはない特徴を備えていた。



4C　**4** (R = $SiMe_3$)　**5**, R = $SiMe_3$, X = I, Cl

本発表の内容は以下に示した文献に記載された多くの共同研究者とともに行われたものである。ここで共同研究者に心から感謝申し上げる。

1. T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554. 2. T. Iimura, N. Akasaka, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2016**, *35*, 4071. 3. T. Iimura, N. Akasaka, T. Kosai, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 886. 4. T. Iwamoto, T. Abe, K. Sugimoto, D. Hashizume, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4371. 5. M. Fujinami, J. Seino, T. Nukazawa, S. Ishida, T. Iwamoto, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 961. 6. T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 9295. 7. T. Nukazawa, T. Kosai, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 10874. 8. R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9425. 9. T. Koike, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2020**, *39*, 4149. 10. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 9920. 11. S. Abe, T. Kosai, T. Iimura, T. Iwamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2651. 12. T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 724. 13. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 16728. 14. H. Kisu, T. Kosai, T. Iwamoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 293. 15. R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton. Trans.*, **2021**, *50*, 1413. 16. T. Koike, T. Iwamoto, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2219. 17. T. Koike, T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 14332. 18. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9692. 19. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2021**, *40*, 3511.

© The Chemical Society of Japan