

低配位有機ケイ素化学種の構造有機化学

東北大学大学院理学研究科

岩本 武明

1. はじめに

ケイ素は炭素と同族の元素であり、酸素に次いで地殻に豊富に存在する。天然にはケイ素は酸化物として存在し、還元することで単体ケイ素や様々なケイ素化合物に変換される。例えば、半導体ケイ素（シリコン）、炭化ケイ素（シリコンカーバイド）、シリコーン、シリカは工業的にケイ素材料として用いられ、合成化学的には炭素との結合を持つ有機ケイ素化合物が、保護基、 σ 供与性 π 受容性基、様々な反応試剤として用いられる。新しい構造や化学結合をもつケイ素化合物の追究により、新しい物質機能と反応が生み出されている¹。

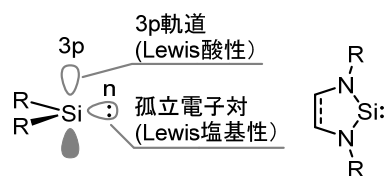
ケイ素化合物のケイ素原子周りの構造を同族の炭素と比較してみると、高配位数と低配位数の化合物に特徴がある。炭素では 5 配位以上は遷移状態だが、ケイ素は安定な高配位状態を取ることができる。炭素に比べてケイ素は原子サイズが大きくより多くの原子団の配位が可能であること、ケイ素は炭素よりも電気陰性度が小さく電氣的に陽性であることなどによる。有機ケイ素化合物を用いた合成反応ではこの特徴が生かされているものが多数ある。一方、低配位数の化合物を見てみると、例えばケイ素の場合は炭素のように多重結合が安定ではない。炭素の場合に比べて π 軌道が空間的に大きく広がっており、 π 結合のエネルギーが σ 結合のものよりも著しく弱く容易に重合してしまうためである。しかし、これらの多重結合は炭素、窒素、酸素のような第二周期元素を基盤とする多重結合よりも高い π 軌道と低い π^* 軌道準位を持ち、孤立した結合でも可視領域に吸収を示す特徴を持つ。このように低配位ケイ素化合物は不安定ではあるがケイ素ならではの特徴を有している。これらの低配位ケイ素化合物は、立体保護基を導入することによる速度論的安定化、電子不足中心に電子供与する熱力学的安定化、あるいはこれらの組み合わせで安定化合物（単離可能な化合物）として合成できる。私達は電子的摂動の小さいアルキル置換基で保護された低配位ケイ素化合物に注目し、低配位ケイ素化合物が持つ特徴を大きく損なうことなく、安定な低配位ケイ素化合物の創出を追及してきた。ここでは最近の研究成果を中心に紹介したい。

2. 熱安定性と反応性を合わせ持つ環状アルキルアミノシリレン (CAASi)

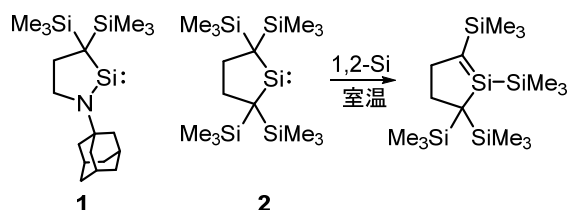
二価ケイ素化合物（シリレン）は 2 つの置換基と孤立電子対と空の 3p 軌道を持つケイ素化合物であり、カルベンに相当するケイ素化合物の重要な中間体である（図 1a）。N-ヘテロ環状カルベン（NHC）と同様に、電子不足のケイ素上にアミノ基のような電子供与基を複数導入すると多量化しない安定化合物になるが、シリレンの特徴的な求電子性は失われる。

私たちは二価ケイ素上がアルキル基とアミノ基とで 1 つずつ導入された環状構造をもつアルキルアミノシリレン (cyclic (alkyl)(amino)silylene (CAASi)) **1** を合成した^{2a} (図 1b および 1c)。この化合物の二配位のケイ素上は嵩高いアルキル基により立体

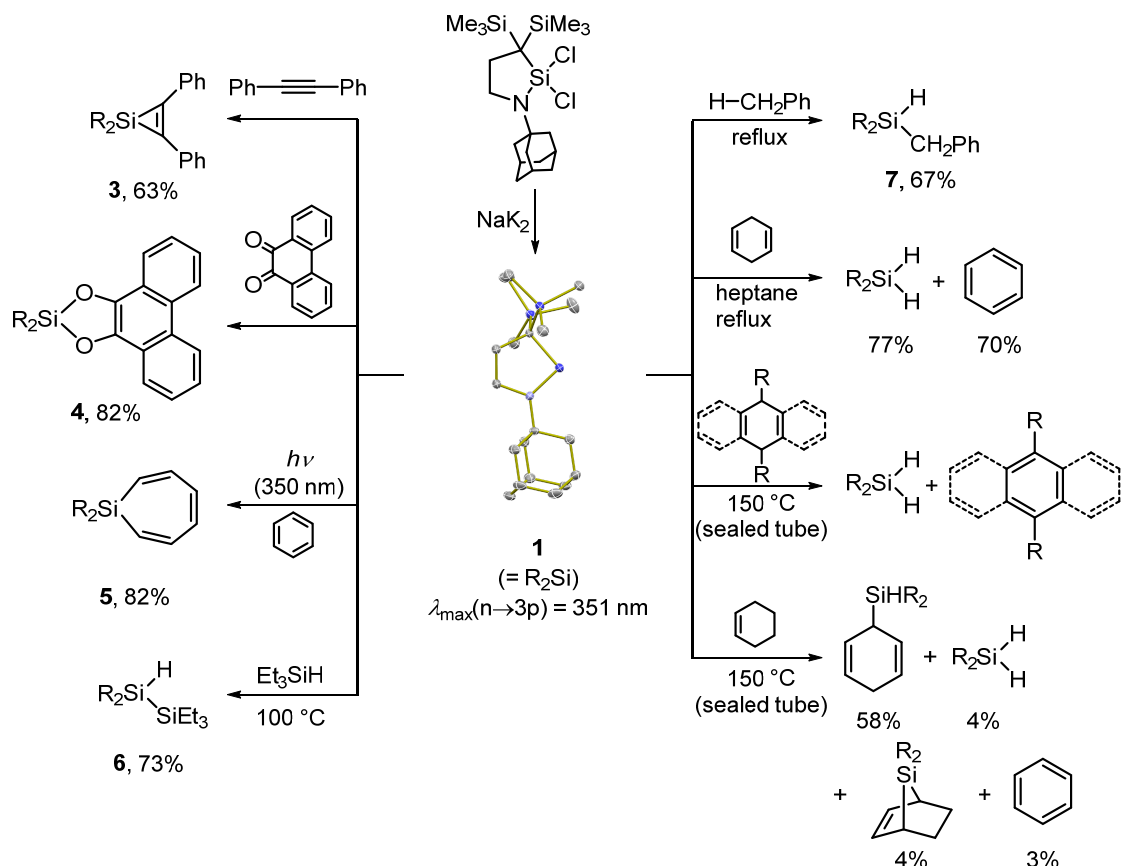
(a) シリレンとNHC形シリレン



(b) アルキル置換シリレン



(c) シリレン1の合成と反応性

図 1. シリレンの特徴とシリレン **1** の合成と反応性.

保護が、嵩高いアミノ基により立体保護と熱力学的安定化が施されている。私達が以前に合成したアルキル基のみで置換された環状ジアルキルシリレン **2** (図 1b) は図 1a に示したシリレンの特徴を持つ単離可能な化合物であるが、室温で徐々にシリル基の 1,2-転位により分解する。一方、**1** はそのような転位による分解は見られず、150℃で 2 日間加熱しても全く分解しない高い熱安定性を持つ。**1** の紫外可視吸収スペクトルでは、シリレンの特徴であるケイ素上の孤立電子対軌道から空の 3p 軌道への遷移 ($n \rightarrow 3p$ 遷移) に由来する吸収帯が 351 nm に観測された。このようにシリレン **1** はシリレンの特徴的な電子状態を持ちながら高い熱安定性を持つ。

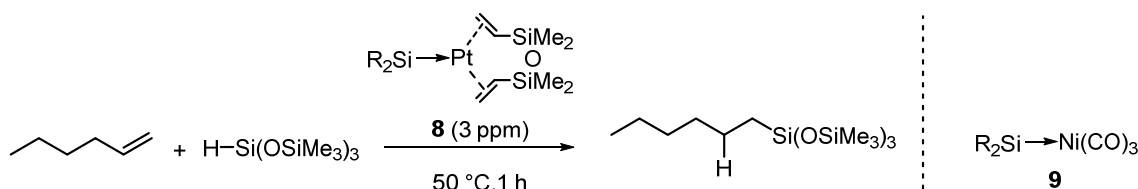
シリレン **1** は高い熱的安定性を持つが、種々の二分子反応を示した (図 1c 左)。例えば、フェニルアセチレンとは(1+2)環化反応生成物 **3**、フェナントレンキノンは(1+4)環化生成物 **4** を収率よく与えた。また光照射条件ではベンゼンと反応しシラシクロヘプタトリエン **5** を与え、 Et_3SiH との反応では Si-H 結合挿入体 **6** を与えた。

さらにシリレン **1** の高い熱安定性を用いて、従来のシリレンでは見られない分子

間の C-H 結合活性化反応を見出した (図 1c 右) ^{2b-2d}。例えば、シリレン **1** はトルエンのベンジル位の C-H 結合に挿入してベンジルシラン **7** を与えた。また、**1** は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 (図 3 右下)。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、熱的に安定な **1** を用いることで初めて見出すことができたシリレンの反応性である。

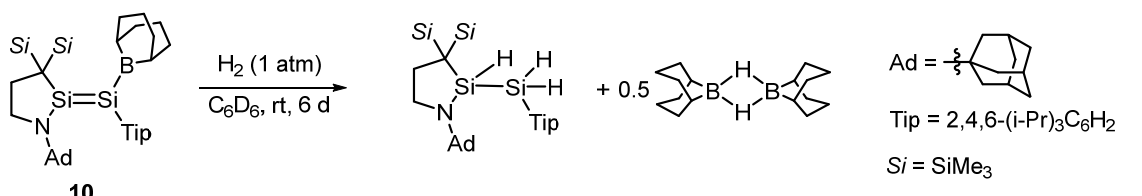
またシリレン **1** を配位子に持つ新規白金錯体 **8**^{2e} やニッケル錯体 **9**^{2f} を合成した (図 2a)。触媒量の **8** を用いることで末端アルケンのヒドロシリル化が進行することを見出した。この反応は NHC が配位した類似の白金錯体を用いた場合よりも収率よく進行し、工業的に用いられる Karstedt 触媒 (Pt₂[(CH₂=CHSiMe₂)O]₃) に匹敵するものであった。ニッケル錯体 **9** の TEP パラメータ (CO (A₁) の伸縮振動数で、配位子の電子供与性の指標。数値が小さいほど配位子の電子供与性が高いと評価される) は 2062 cm⁻¹ であり、NHC (TEP ~ 2050 cm⁻¹) よりも **1** の電子供与性は低いと推定された。**1** の電子受容性が上記のヒドロシリル化に重要であることが示唆された。

(a) シリレン**1**の配位した錯体とヒドロシリル化

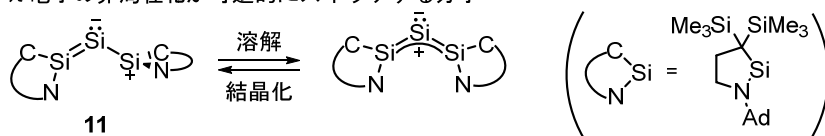


(b) シリレン**1**の配位したπ電子系ケイ素化合物

常温常圧での水素分子活性化



π電子の非局在化が可逆的にスイッチする分子



π型2中心3電子結合分子

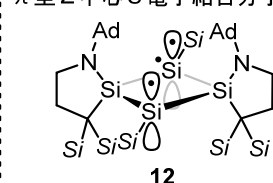


図 2. シリレン **1** をユニットに持つ誘導体の例.

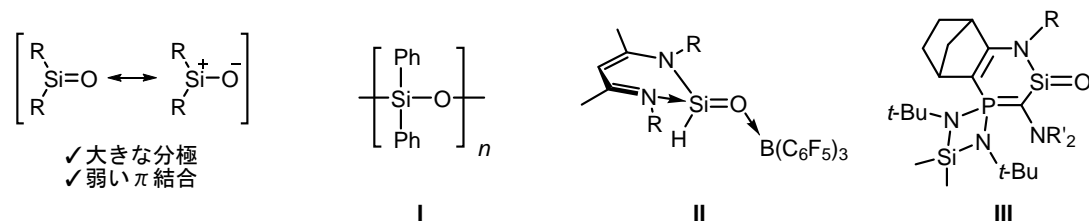
シリレン **1** を用いることで多様なケイ素を含む π 電子系化合物を合成することができる (図 2b)。例えば、ケイ素-ケイ素二重結合上に電子供与基と受容基を持つ push-pull 型化合物 **10**^{2g,2h} は常圧で水素分子を活性化してヒドロシランとヒドロボランを与える。2つのシリレン **1** が 0 価のケイ素に配位したアレン型の化合物 **11**²ⁱ は、結晶相と溶液相で π 電子の非局在化がスイッチできる分子である。**1** で骨格を固定された化合物 **12**^{2j} は π 結合のみからなる 2 中心 3 電子結合を持つ初めての化合物である。

3. ケトンのケイ素類縁体シラノン

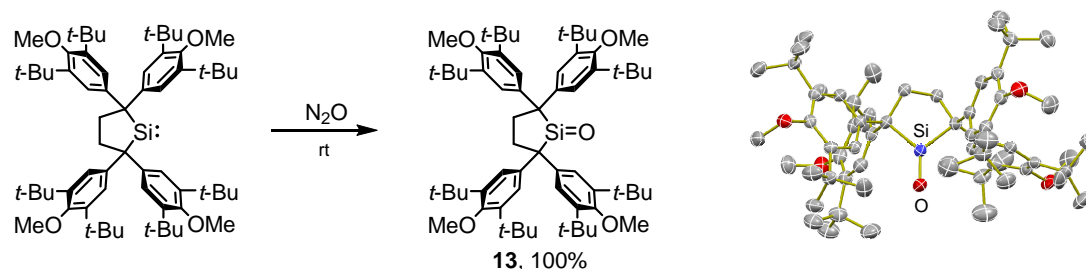
C=O 結合を持つカルボニル化合物は最も重要な有機官能基の一つである。Si=O 二重結合をもつ化合物は、カルボニル化合物のケイ素類縁体（炭素をケイ素に置換した化合物）としてケイ素化学の黎明期である 100 年以上前から追究されてきた化合物である。Si=O 二重結合は Si と O の電気陰性度の差に起因する大きな分極と、 σ 結合に比べて顕著に弱い π 結合をもつため、Si=O 二重結合化合物は容易に多量化しやすい（図 3a）。そのため、安定化合物として知られているのは、その多量体であるシリコーン^{3a}（例、図 3b の I）や、Lewis 酸・塩基の配位や電子供与基の導入により Si=O 結合の分極が抑制されたもの（例、図 3b の II^{3b} や III^{3c}）であった。私達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シラノン **13** を合成した（図 3c）^{4a}。嵩高い芳香族基を 4 つ配置した環状構造を持つアルキル基で置換されたシリレンを新たに合成し、この化合物への N₂O を用いた酸素移動反応で **13** は合成された。4 つの嵩高い芳香族基が遠隔から効果的に Si=O 結合を保護している（図 3c 右）。**13** は結晶中及び溶液中室温で安定であるが、加熱すると二量体 **14** を与え、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（図 3d）。またシラノン **13** はトリアリールボランの B-C 結合が切断されたボリルシラン **15** を与える反応や、

(a) シラノン

(b) 単離可能なシラノン関連化合物の例



(c) ケトンのケイ素類縁体シラノン**13**の合成



(d) シラノン**13**の反応

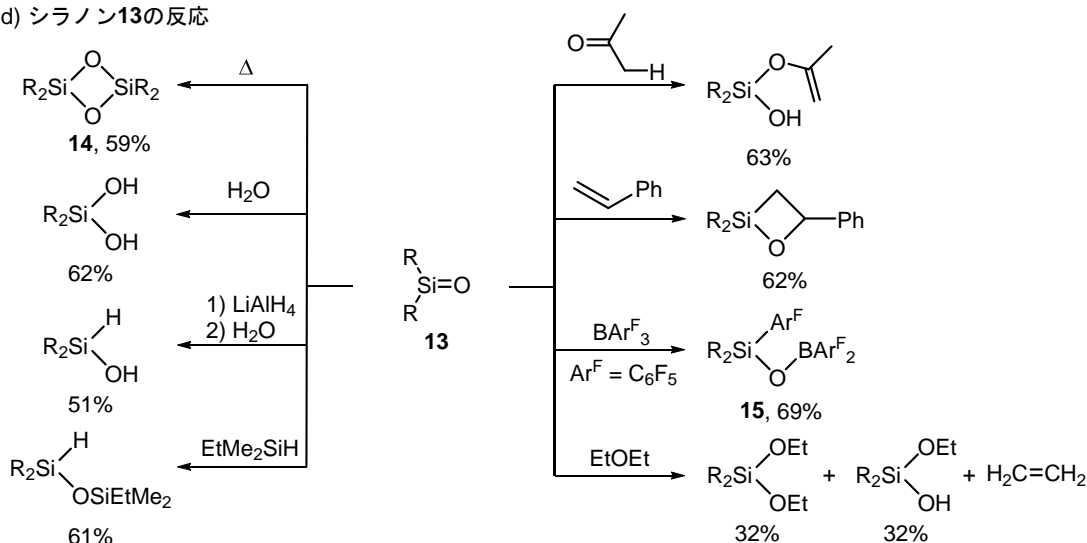


図 3. ケイ素－酸素二重結合化合物シラノン。

エーテルの C–O 結合と β 位の C–H 結合が切断される反応^{4b}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示した。シラノン **13** の登場により、電子的安定化のない、純粋な Si=O 結合の反応性の追究が可能になった。

4. 非古典的二重結合を持つケイ素化合物

非古典的な構造や化学結合を持つ化合物は多くの化学者を魅了してきた。その代表的な化合物として[1.1.1]プロペラン **16** がある (図 4a)^{5a}。この化合物の橋頭位の炭素間に結合を描くと、それは理想的な四面体配置の 4 配位炭素から出る結合の向きと逆向きになる。これは反転した結合 (inverted bond) と呼ばれ、構造化学・反応化学の両面から追究されてきた。この結合は通常の C–C 単結合よりも反応性が高く、様々な試剤とイオンのまたはラジカル的に反応し、最近ではその高い反応性から合成反応にも応用されている。このような反転した結合は二重結合をもつものでも考えることができる。ビスクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン **17** はその一つである (図 4a)。この化合物は中間体として提案されていたが^{5b}、安定化合物の例はなかった。

私達は、**17** のケイ素類縁体 **18** を安定化合物として合成した (図 4b)^{6a,6b}。この化合物は安定シリレンユニット **2** (図 1b) で高度に立体保護されている。X 線結晶構造解析の結果、この化合物の橋頭位のケイ素間距離は 2.4873(10) Å であり、一般的な Si=Si 二重結合距離 (~2.16 Å) や Si–Si 単結合距離 (~2.34 Å) よりも顕著に伸長していた。この化合物のフロンティア軌道は、橋頭位間の結合が π 結合 (HOMO) と反転した立体配置の σ 結合 (HOMO-1) からなる二重結合であることを示した。

化合物 **18a** に対してハロゲン化炭化水素を作用させると、橋頭位ケイ素上がハロゲン化されたビスクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体 **19** が生成した (図 4c)^{6c,6d}。一般にビスクロ[1.1.0]ブタンは折れ曲がった四員環構造を持つが、**19** のケイ素骨格は平面に固定されている。これは架橋ケイ素原子上の嵩高いシリレンユニット **2** 上の置換基同士の反発による。通常単結合といえば σ 結合であるが、**19** の橋頭位ケイ素間単結合は π 結合である。その結合距離は 2.581(2) Å であり、通常の Si–Si 単結合よりも 10%ほど伸長していた。このような σ 結合の支持のない π 結合のみからなる単結合をもつ安定化合物としてはホウ素化合物など数例のみしか知られていない。

(a) 反転した立体配置の結合の例

(b) 反転した立体配置の Si=Si 結合をもつ化合物とフロンティア軌道

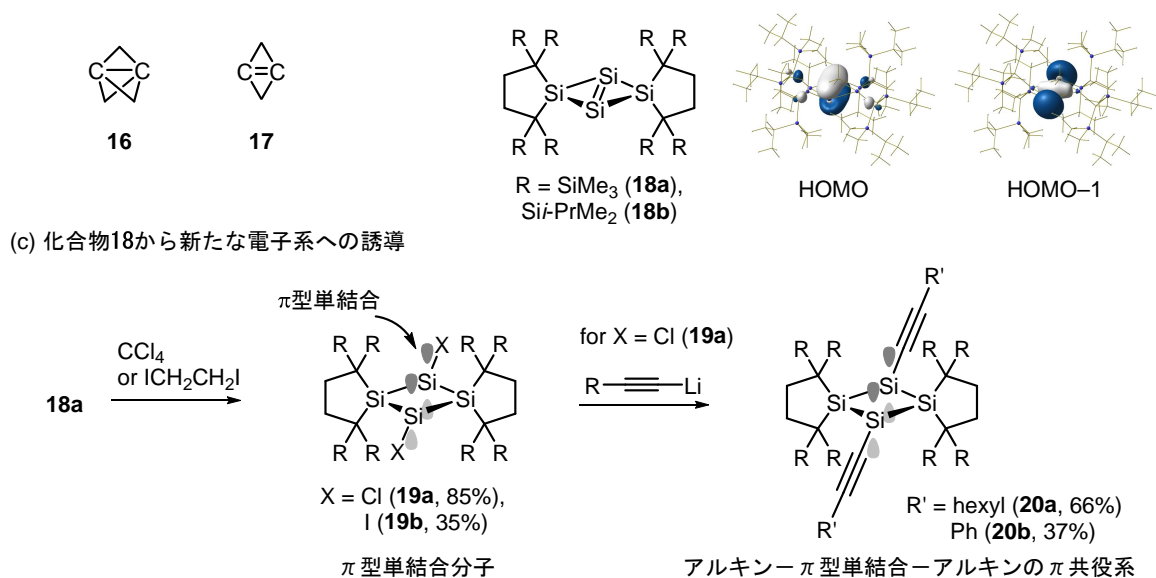


図 4. 反転した立体配置の結合をもつ化合物。

化合物 **19a** に対してアセチリドを作用させると、橋頭位置にエチニル基が導入された **20a** および **20b** が赤紫結晶および青色結晶として得られた^{6c}。X 線結晶構造解析の結果、**19a** と同様に中央のケイ素骨格は平面構造を持っており、橋頭位ケイ素間距離はそれぞれ 2.7112(7) Å と 2.6992(11) Å であった。固体の紫外可視吸収スペクトルでは **20a** は 552 nm、**20b** は 602 nm に明瞭な吸収帯が観測され、フェニル基を持つ **20b** のほうが長波長シフトしていた。DFT 計算の結果、この最も長波長側に観測される吸収帯は橋頭位間で単結合を形成している π 軌道から π^* 軌道への遷移と帰属された。 π 型 Si-Si 単結合が π 共役系のユニットになりうるということが明らかになった。

5. 今後

今回紹介した化合物の中には有機化合物では安定に合成されていない構造をもつものもある。今後はそのような一般に不安定といわれている有機化合物の合成、構造と反応性の解明にも挑戦していきたいと考えている。

6. 謝辞

本発表の内容は研究室の石田真太郎准教授・学生諸氏（阿部貴志・飯村智浩・小齋智之・小林良・糠澤拓実・小池太智・阿部峻也・大澤來稀・坂本健悟・藤田一寿）をはじめとする多くの共同研究者とともに行われたものである。彼らの努力に心から感謝申し上げます。

参考文献

1. 現代ケイ素化学、吉良満夫、玉尾皓平編、化学同人。
2. (a) Kosai, T.; Ishida, S.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554-15558. (b) Koike, T.; Kosai, T.; Iwamoto, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9295-9302. (c) Koike, T.; Kosai, T.; Iwamoto, T. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 724-734. (d) Koike, T.; Iwamoto, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2219-2222. (e) Iimura, T.; Akasaka, N.; Kosai, T.; Iwamoto, T. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8868-8874. (f) Abe, S.; Kosai, T.; Iimura, T.; Iwamoto, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2651-2657. (g) Kosai, T.; Iwamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18146-18149. (h) Kosai, T.; Iwamoto, T. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7774-7780. (i) Koike, T.; Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14332-14341. (j) Koike, T.; Osawa, R.; Ishida, S.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI:10.1002/anie.202117584.
3. (a) Kipping, F. S.; Lloyd, L. L. *J. Chem. Soc., Trans.* **1901**, *79*, 449-459. (b) Yao, S.; Brym, M.; van Wullen, C.; Driess, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159-4162. (c) Alvarado-Beltran, I.; Rosas-Sanchez, A.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Kato, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10481-10485.
4. (a) Kobayashi, R.; Ishida, S.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9425-9428. (b) Kobayashi, R.; Ishida, S.; Iwamoto, T. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1413-1421.
5. (a) Dilmac, A. M.; Spuling, E.; de Meijere, A.; Bräse, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5684-5718. (b) Szeimies, G.; Harnisch, J.; Baumgaertel, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5183-5184.
6. (a) Iwamoto, T.; Abe, T.; Sugimoto, K.; Hashizume, D.; Matsui, H.; Kishi, R.; Nakano, M.; Ishida, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4371-4375. (b) Nukazawa, T.; Kosai, T.; Honda, S.; Ishida, S.; Iwamoto, T., *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10874-10880. (c) Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9920-9924. (d) Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 16728-16735. (e) Nukazawa, T.; Iwamoto, T. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9692-9695.