

芳香族基を活用した二座アルキル基による不飽和ケイ素化合物の合成と性質

理学研究科化学専攻 博士課程後期 3年

小林 良

ケイ素は炭素と同じ 14 族元素であるが、炭素のように不飽和結合（多重結合）によって多様な構造が構築できない。そのため、19 世紀にケイ素が元素として認識されて以来、いかにして不飽和ケイ素化合物を合成単離（安定に取り出すこと）するかがケイ素化学における大きな研究テーマとなっていた。不飽和ケイ素化合物のなかでもケイ素-酸素二重結合化合物（Si=O 結合化合物）は、有機化合物において一般的かつ身近に存在する炭素-酸素二重結合化合物（C=O 結合化合物）であるケトンのケイ素版化合物として、ケイ素化学創成期より探求されてきた。しかし、安定な C=O 結合化合物とは大きく異なり、Si=O 結合化合物は高度に分極しているために容易に重合してしまう（この重合体は現在有機ケイ素高分子「シリコーン」として知られている。）。そのため、Si=O 結合は不飽和ケイ素化合物の中でもっとも合成単離が難しい化合物とされてきた。21 世紀になり、Si=O 結合の特徴である分極を軽減し安定化する工夫（電子的安定化）を用いて Si=O 結合を持つとされる化合物の合成と単離がなされた。しかし、本来の分極を有した“純粋な Si=O 結合”を持つ化合物の合成と単離は達成されておらず、ケイ素化学において究極の合成目標の一つであった。

本研究では、芳香族基を活用した緻密なデザインを施した二座アルキル基（図 1、中央）により反応性の高い不飽和ケイ素結合部分を立体的に取り囲むことで不飽和ケイ素化合物の合成単離を行った。そして、本来の高度な分極を有した純粋な Si=O 結合化合物“シラノン”（有機化合物ではケトンに相当する化合物）の合成と単離を世界で初めて達成し（図 1 左上）、その分子構造や Si=O 結合固有の反応性などを明らかにした。^{1,2} また、設計した分子デザインを他の不飽和ケイ素化合物の合成に用いることでその汎用性も示し、これまで合成例が一例に限られているジシラビニリデンを塩基配位体として合成単離した（図 1 左下）。さらに、ジシラビニリデンと N₂O の反応により不飽和ケイ素化合物の一つである重いアセトラクトンへの変換にも成功した（図 1 右下）。

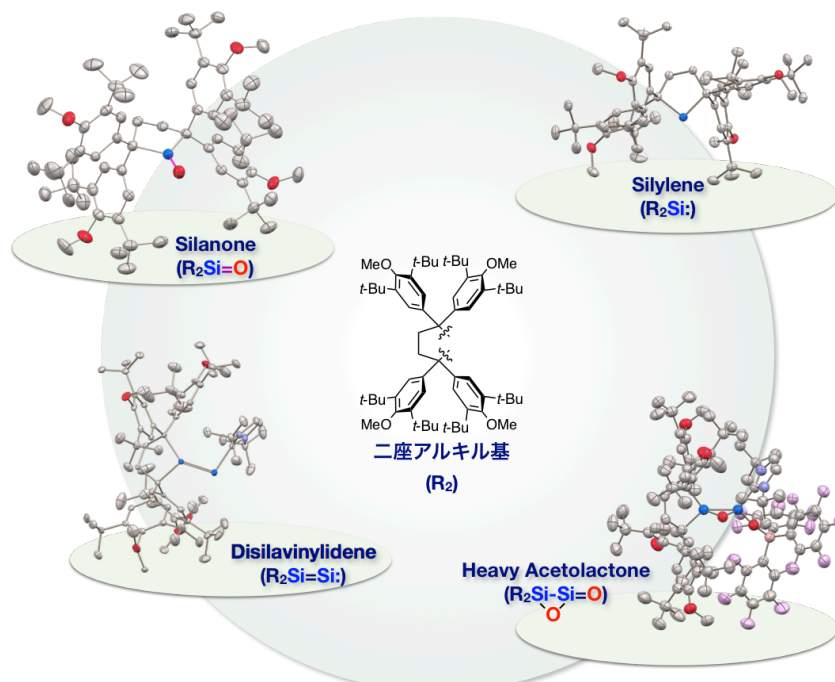


図 1. 二座アルキル基の構造と合成単離した不飽和ケイ素化合物

Reference: (1) R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 9425–9428. (2) R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 1413–1421.