

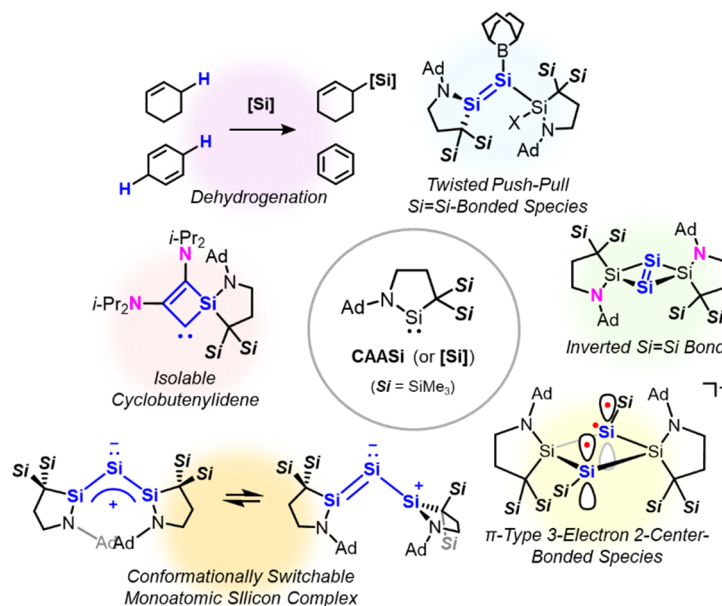
安定な二配位ケイ素化学種を基軸とした新規 14 族 π 電子系の創製

理学研究科化学専攻 博士課程後期 3 年

小池 太智

一般的に周期表の 14 族元素 (C や Si など) は、4 つの価電子しか有さないため、他の元素から新たに 4 つの価電子を受け取り、オクテット則 (8 電子) を満たすことで初めて安定な化学種として取り出すことができる。しかし近年では、適切な分子設計や合成戦略を立てることで、オクテット則を満たさない電子不足な 14 族化学種も安定な化合物として取り出せるようになってきた。中でも、二配位炭素化学種であるカルベンは、二配位炭素上に空の軌道と非共有電子対を有する 6 電子化学種であるが、遷移金属錯体の配位子やルイス塩基触媒として利用されているだけでなく、 H_2 や CO などの活性の低い分子の結合を活性化できることでも知られている。このような二配位化学種は、ケイ素などの高周期 14 族元素についても考えることができ、適切な中心 14 族元素および周辺置換基を選択することで、新しい分子、化学反応や物質機能の創出に繋げることができる。

本研究では二配位 14 族元素化学種の中でも、高い反応性と熱安定性を合わせもち、低い π 受容性を示すケイ素二価化学種である環状アルキルアミノシリレン **CAASi** (下図) を基軸とし、種々の新規 π 電子系の創出や有機 π 電子系の変換反応の開発を行った。具体的には、**CAASi** を用いた炭化水素の脱水素芳香族化反応や脱水素型シリル化反応の開拓¹⁻³、固体-溶液間の移動によって可逆的に構造と物性を変換できる単原子ケイ素錯体の合成および物性の調査⁴、高度にねじれたプッシュプル型の $Si=Si$ 結合化学種の合成および性質の調査⁵、反転した $Si=Si$ 結合化学種の合成および性質の調査⁶、 π 型 3 電子 2 中心結合を有する化学種の合成および性質の調査⁷⁻⁸ や四員環カルベンであるシクロブテニリデンの合成および性質の調査、を行った。



引用 : [1] T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9295–9302. [2] T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 724–734. [3] T. Koike, T. Iwamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2219–2222. [4] T. Koike, T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14332–14341. [5] T. Koike, T. Iwamoto, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 8061–8064. [6] T. Koike, S. Honda, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 77–80. [7] T. Koike, R. Osawa, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117584. [8] T. Koike, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Organometallics* **2020**, *39*, 4149–4152.