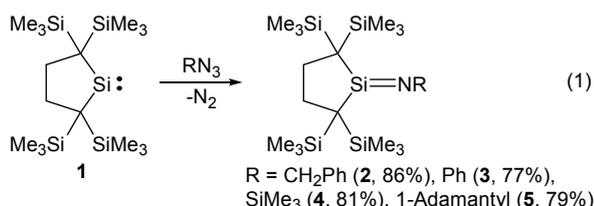


ジアルキルシランイミンの合成、構造および反応経路探索

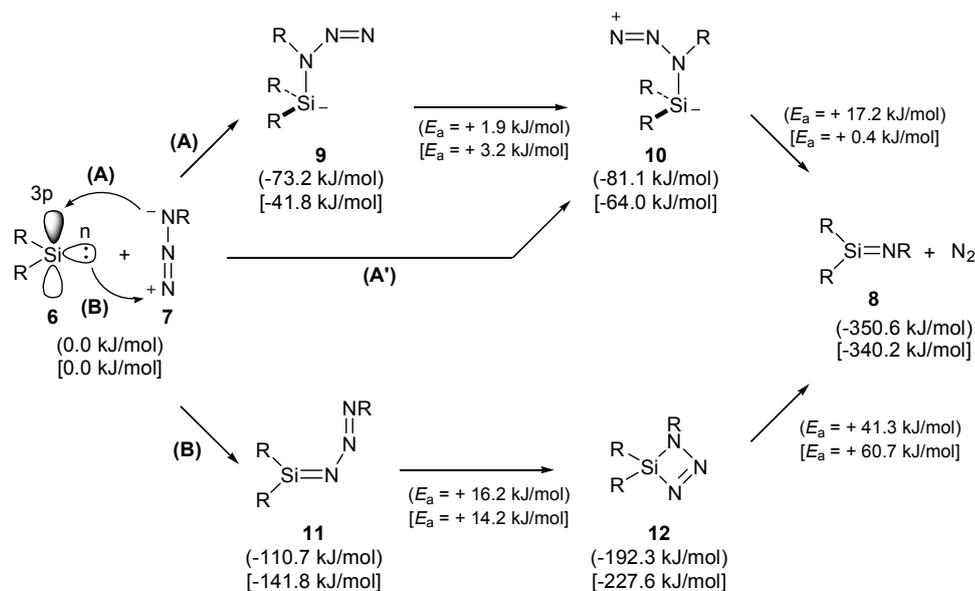
(東北大院理・豊田理研) ○岩本武明・大西展義・桂珍玉・前田理・大野公一・磯部寛之・吉良満夫・石田真太郎

近年、ケイ素など高周期典型元素を含む多重結合化合物が、特異な構造と電子状態を持つ π 電子系化合物として注目されている。最近我々は、単離可能なジアルキルシリレン (ケイ素二価化合物) **1** と種々のアジドとの反応でシランイミン (Si=N 二重結合化合物) **2-5** を合成し、二重結合周りの折れ曲がり角が窒素上の置換基に依存して顕著に変化することを明らかにした(式 1)¹。ケイ素二価化合物と



アジドからシランイミンと窒素が生成する反応は、短寿命のシリレンや電子的に安定化されたシリレンでも知られていたが、その機構は未解明であった。我々は GRRM を用いて、シリレンとアジドからシランイミンが生成する経路探索を行った。

シリレンは基底一重項であり、ケイ素上に求核的な n 軌道と求電子的な空の 3p 軌道を持つのに対して、アジドは求核的な 1 位の窒素と求電子的な 3 位の窒素を持つ。GRRM を用いて、母体およびメチル体のシランイミンが生成する反応 (H₂Si (**6a**) + HN₃ (**7a**) → H₂Si=NH (**8a**), Me₂Si (**6b**) + MeN₃ (**7b**) → Me₂Si=NMe (**8b**)) の経路探索を行ったところ、それぞれ 2 つの経路 A(A') および B が見つかった (Scheme 1)。経路 A (または A') では、シリレンが求電子的にアジドの 1 位の窒素上へ付加して **9** または **10** を与え (**9** は Si-N 結合の回転により **10** に異性化する)、ここから窒素が解離してシランイミン **8** を与えた。一方、経路 B ではシリレンが求核的にアジドの 3 位の窒素上へ付加して **11** を与え、これがさらに閉環して **12** となったのちに窒素が解離して、シランイミン **8** を与えた。母体およびメチル体ともに経路 A (または A') の活性化エネルギーの方が経路 B のものよりも小さかった。以上の結果、これらのモデル反応では、経路 A (A') のほうが有利と予測されたが、経路 A (A') の初期生成物 **9** または **10** は経路 B の初期生成物 **11** に比べて、置換基の立体的混雑の影響を大きく受けると予測される。そのため嵩高い置換基を持つシリレンとアジドとの反応では、経路 A は立体的に不利になる



可能性がある」と推定された。また、Denk、West らの安定なジアミノシリレンとアジドの反応では、分子内のアミノ基の孤立電子対とシリレン中心との相互作用によりジアミノシリレンが殆ど求電子的性を持たないため、シリレンが求核的にアジドに付加する経路 B のように反応が進行するものと推定される。

Scheme 1. Possible reaction routes from silylene **6** and azide **7** to silanimine **8** (a: R = H; b: R = CH₃). The values of relative energies for R = H calculated at the B3LYP/6-311G(d) level are shown in parentheses and for R = CH₃ at the B3LYP/6-31G(d) level in brackets, respectively.