

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-3. 有機遷移金属化合物
小項目	2-3-3. 遷移金属-ケイ素不飽和結合の化学

概要（200字以内）

金属-ケイ素二重結合を持つ錯体（シリレン錯体）**A**, **B** は多数合成されているが、三重結合を持つ錯体（シリリン錯体）は **C**, **D** が数例あるのみであり、未知の **E** は重要な合成目標となっている。シリレン錯体の反応研究は、ケイ素上の置換基の一つが水素である錯体が合成され、反応の幅が広がりつつある。シリレン錯体は様々な分子内結合を活性化する能力を持ち（図2）、その制御による選択性の向上および触媒化は、今後の課題である。

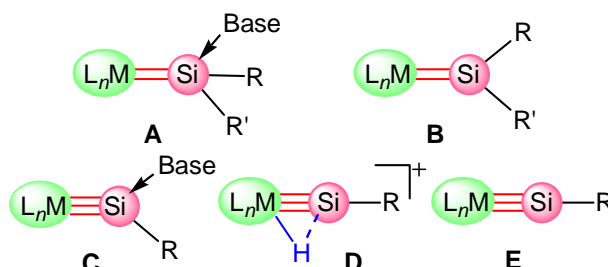


図1. 遷移金属-ケイ素不飽和結合錯体

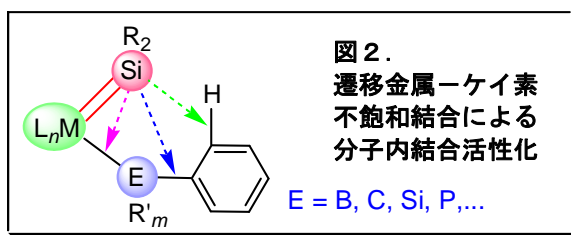


図2. 遷移金属-ケイ素不飽和結合による分子内結合活性化

E = B, C, Si, P, ...

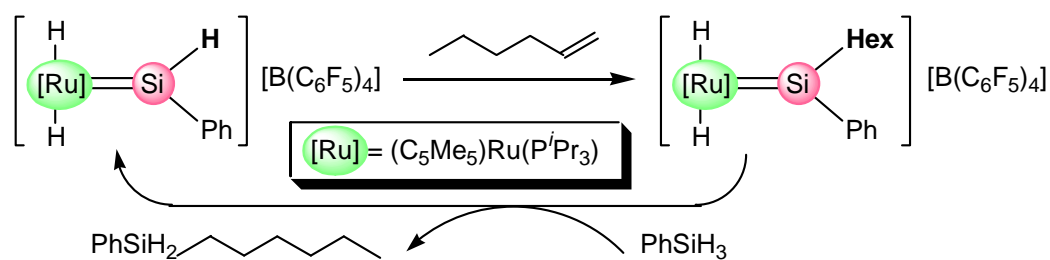
現状と最前線

1987年に、遷移金属-ケイ素二重結合を持つ錯体[シリレン錯体(silylene complex) ; 塩基で安定化されたもの]**A** が初めて合成・構造解析されて以来、20年間に、塩基で安定化されていない**B** を含めた様々なシリレン錯体が合成され、反応や性質についても詳細な研究がなされて来た^{1,2)}。現在では、シリレン錯体は基本的な錯体の一つとして、教科書に掲載されるに至っている。一方、遷移金属-ケイ素三重結合錯体[シリリン錯体(silylyne complex)]の合成研究はまだ始まったばかりであり、塩基で安定化された錯体**C**、および水素で架橋された錯体**D**が数例報告されているが、最も単純な錯体**E**はまだ報告例がない（図1参照）。

シリレン錯体の合成・単離の意義は、新しい結合様式の創成という学術的なものに止まらない。単離したシリレン錯体の反応性や動的挙動が明らかとなり、その知見に基づいて幾つかの触媒的ケイ素化合物変換反応の機構が合理的に説明できるようになったため、シリレン錯体は“実在の重要な活性種”として、多くの化学者に受け入れられるようになった。

既知の多くの遷移金属-ケイ素二重結合の特徴としては、1) 結合の分極が大きく、シリレン配位子がルイス酸として働き、この位置でケトンなどの分極した基質を捕らえ、時にはこの基質を隣の遷移金属中心で活性化できること、2) 分子内の金属-ヘテロ元素、ヘテロ元素-炭素、炭素-水素など様々な結合を活性化（図2）し、転位反応などを容易に起こすことなどがある。

従来のシリレン錯体は、ケイ素上の二つのかさ高い置換基によって活性な遷移金属-ケイ素結合を立体保護し安定化しているため、普通サイズの分子とはなかなか反応せず、水や酸素等の非常に小さい分子による分解反応の妨害を受け易かった。このため、反応開発や触媒としての利用はなかなか進まなかった。しかしこの問題は、最近シリレン配位子の置換基の一つとして水素を導入した錯体が合成できるようになったことを突破口として、解決されつつある。普通サイズの分子は、立体的に空いている Si-H 結合の側から接近できるため、この種の錯体はこれまでのシリレン錯体では見られなかった様々な新しい反応を起こす。その代表例が、Tilley らによって発見された新しいタイプの触媒的ヒドロシリル化反応である(スキーム 1)。



このように、シリレン錯体を含めた遷移金属-ケイ素不飽和結合を持つ錯体は、従来の常識を超えて非常に多様な結合を活性化できることがわかってきた。これらを踏まえると、今後の研究の重点は、不活性な結合をどうやって活性化するかよりも、むしろ活性化し得る結合のうちで特定の結合のみをどうやって選択的に活性化するかに移って行くと思われる。前例のない特異な結合活性化を選択的に起こさせる錯体触媒の設計には、その基礎となる豊富な反応例の蓄積と、それらの比較研究が不可欠である。シリレン錯体の炭素類縁体であるカルベン錯体に関する優れた研究が有機合成に革命を起こしたように、遷移金属-ケイ素不飽和結合錯体に関する粘り強い研究によって、ケイ素化学に大きな変革がもたらされる可能性は高い。

- 1) H. Ogino, *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 291.
- 2) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- (1) シリレン錯体 (遷移金属-ケイ素三重結合を持つ錯体) の合成
- (2) 遷移金属-ケイ素不飽和結合錯体に特有の反応, 特に転位反応, 結合活性化反応, 極性分子変換反応の機構の確立

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- (1) 遷移金属-ケイ素不飽和結合錯体を触媒とする実用的な有機合成・無機合成反応の開発
- (2) 遷移金属-ケイ素不飽和結合錯体を触媒とする含ケイ素機能性ポリマーの合成

キーワード

不飽和結合, シリレン錯体, シリレン錯体, 結合活性化, 触媒反応

(執筆者: 飛田 博実)