高配位ケイ素化合物の特性と有機合成への応用

吉 良 満 夫*

Characteristics of Hypercoordinate Silicon Compounds and Their Application to Organic Synthesis

Mitsuo KIRA*

Preparation, characterization, and synthetic application of hypercoordinate organosilicon compounds are described. Regiospecific and highly diastereoselective allylation of aldehydes, aldimines, α -hydroxy ketones, α -ketocarboxylic acids, β -hydroxy- and β -amino- α,β -enones, and 1,2-diketones have been achieved by using pentacoordinate allylsilicates. Typically, reactions of stereohomogeneous (*E*)- and (*Z*)-crotyltrifluorosilanes with various aldehydes in the presence of CsF or a wide variety of hydroxy compounds and triethylamine in THF gave the corresponding *anti*- and *syn*- β -methylhomoallyl alcohols, respectively, in highly diastereoselective manner. The stereoselectivity and the results of *ab initio* MO calculations suggest that the present allylation proceeds via six-membered cyclic transition states including the coordination of carbonyl oxygen to the silicon of pregenerated pentacoordinate allylsilicates. Facile reduction of carbonyl compounds by using pentacoordinate hydridosilicates, structural characteristics of pentacoordinate silylsilicates, and oxidative Si-C bond cleavage of alkyl- and aryltrifluorosilanes by trimethylamine-N-oxide are also described to present the unique feature of the organosilicates.

Key words : Hypercoordinate organosilicon compounds; Organic synthesis; Regiospecific allylation; Diastereoselective crotylation; Hydridosilicates; Silylsilicates; Oxidative Si-C cleavage; Transition structure; *Ab initio* MO study.

1. はじめに

炭素の化学では S_N2 型求核置換反応の遷移状態に過ぎない 5 配位状態がケイ素では中間体や安定に単離できる状態として存在する。それはケイ素の炭素と異なる際だった特徴の 1 つである。ケイ素は 6 配位まで知られており、5 配位ケイ素は 4 配位ケイ素の求核置換反応の中間体であると同時に、さらに 6 配位ケイ素に至る中間体でもある。言い換えると、5 配位ケイ素上の配位子は 4 配位のときより高い脱離能を有するが、5 配位ケイ素中心にはさらに求核剤を受容して 6 配位になりうるルイス酸性が残されている。このため、5 配位ケイ素状態は独特の反応場を形成することになる。

実際にはケイ素上の反応においても高配位状態は求核置換反応の不安定中間体や遷移状態として仮定される存在に過ぎない場合が多い。安定な形で単離されるものはむしろ少ない。単離できるほどに安定な高配位ケイ素化合物を得るにはケイ素上の配位子としてフッ素やアルコキシ基のような比較的小さい、強い陰性基を導入する必要がある。

近年、6 配位アルキルシリケートを用いる有機合成が玉尾、熊田らによって展開されて以来、高配位ケイ素の特性を生かした優れた有機合成反応が急速に開発されるようになった。高配位ケイ素の化学は大きな広がりをもつ研究領域に成長したと言える。

これまでに、この研究課題に関連する数多くの総説が

* 東北大学理学部 ()

* Faculty of Science, Tohoku University ()

出版されている^{1,2)}。重複を避けて、本稿では東北大学のグループで行ったケイ素上にアリル、ヒドリド、シリル基等を有する5配位シリカートの合成、構造、その有機合成試剤としての応用に関する研究成果を中心に述べる。

2. アリルシリカート

有機合成に用いられるさまざまな炭素-炭素結合生成反応の中で、アリル金属試剤を用いるカルボニル化合物やアセタールのアリル化反応は金属エノラートを用いるアルドール縮合と並んで応用の面からも、反応機構の観点からも重要な位置を占めている。アリルトリメチルシランを用いるアリル化反応は中でも重要であり、四塩化チタンなどのルイス酸存在下、ケトン、アセタール等の種々の親電子試剤のアリル化が達成される³⁾。この反応の推進力はSi-C σ 結合とアリル π 系との間の大きな σ - π 共役であり、これによってアリル末端炭素の求核性が高まり、活性化されたカルボニル炭素と結合することになると考えられている。

高配位ケイ素基もまたアリル π 系に対して強い電子供与基として作用することが予想され、以下に述べるような位置特異性と高立体選択性をもつアリル化試剤として有用であることが発見された。関連する研究がほぼ同時期に細見ら^{2c, 4a-c)}および Corriu ら^{4d)}によって報告されている。

なお、本稿で述べるアリルシランに対して以下のような化合物番号を用いた。

2.1. フッ化物イオン存在下アリルトリメチルシランを用いるカルボニル化合物のアリル化の機構

アリルトリメチルシランと求電子試薬の反応を促進させる方法の1つに、反応をフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)などのフッ化物イオン(F⁻)の存在下に行う方法がある。この反応の機構の詳細に関してはまだ不明の点も多いが、アリルシランとしてプレニルトリメチルシラン(**4a**)を用いると、反応は位置特異的でなく、また、触媒量のF⁻存在下に反応が進行するので、下のように

アリルアニオンを中間に生成する機構が妥当であると考えられた⁵⁾。

しかし、Majetich らはF⁻によって促進される分子内アリル化反応に対して、5配位シリカート中間体を保持したままカルボニル炭素を攻撃するような機構を提唱した⁶⁾。この2つの機構を区別する目的で、プレニルトリメチルシランのケイ素上のメチル基を順次フッ素置換基に置き換えた試剤(**4b**~**d**)を用いてベンズアルデヒドのプレニル化の位置選択性を調べた⁷⁾。ケイ素上に嵩の小さい電子吸引性の置換基を導入すると中間の5配位のシリカートがより安定化されると期待された。反応の結果を表1に示した。触媒量のフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)存在下**4a**および**4b**を用いた反応では、対応するホモアリルアルコールの位置異性体の混合物が得られ、その比はほとんど同じであった。不思議なことに、**4c**や**4d**を用いるとアリル化生成物は得られなかった。**4c**に対して2等量のF⁻を共存させてもほとんど反応は進行しなかったが、**4d**は2等量のF⁻イオン存在下ではきわめて速やかに反応が進行し、この際位置異性体の一方のみが生成することが明らかになった。

Table 1 Reactions of various prenylsilanes with benzaldehyde.

Prenylsilane (x =)	TBAF/equiv	Reaction Time/h	Products, Yield/%		Relative Yield (5a/5b)
			5a	5b	
4a (3)	0.05	40	23	17	58/42
4b (2)	0.05	40	23	15	61/39
4c (1)	2.0	48	-	<1	-
4d (0)	2.0	1	0	91	0/100

アリルトリフルオロシランはフッ化物イオンと安定な5配位シリカートを生成することが予想されたので、この反応は5配位アリルシリカートが直接カルボニル化合物と反応したものと推定された。これが、5配位アリルシリカートを用いるアルデヒドの位置特異的、高立体選択的アリル化反応の発見の発端であった。一般に、アリルシランを用いるアルデヒドのアリル化はフッ化物イオンを用いると位置異性体の混合物を与え、ルイス酸を用

いると副反応のため収率が低いが、F⁻源としてフッ化セシウム(CsF)を用いて、表2に示すようにきわめて高収率で種々のアルデヒドの位置特異的プレニル化が達成できた⁸⁾。

Table 2 Allylation of aldehydes by using prenyltrifluoro-silane in the presence of CsF.

Aldehyde	Reaction Conditions	Yield/%
4d + RCHO	1) CsF/THF 2) Hydrolysis	
PhCHO	rt, 16 h	96
n-C ₈ H ₁₇ CHO	rt, 24 h	93
	reflux, 36 h	92
Ph-CHO	rt, 28 h	94
PhCH ₂ CHO	rt, 16 h	90

2.2. 5 配位アリルシリカートの単離とアリル化反応の高ジアステレオ選択性

上の例では中間のアリルシリカートの存在は確認されていないが、安定な5配位アリルシリカート類として以下のようなシリカートが単離された。これらのシリカートと芳香族アルデヒドとの反応を行うと、シリカート6a~c, 7, 8a~cでは反応は遅いものの、無触媒でアリル化反応が進行した(表3)⁹⁾。

反応は高立体選択的に進行し、7E および 7Z とベンズアルデヒドとの反応では、きわめて高いジアステレオ選択性で、それぞれ対応するホモアリルアルコールの *anti* および *syn* 体を生成した。立体選択性はクロチルボラートの反応の立体選択性¹⁰⁾と類似しており、下のような6員環状イス型遷移状態を経て進行することが示唆された。すなわち、遷移状態ではアリルシランのγ-炭素

Table 3 Allylation aromatic aldehydes by using penta-coordinate allylsilicates.

6-8

5a, R¹=R²=CH₃, Ar=Ph
9, R¹=R²=H, Ar=Ph
10A, R¹=CH₃, R²=H, Ar=Ph
10S, R¹=H, R²=CH₃, Ar=Ph
11, R¹=R²=H, Ar=2-Thienyl

Allylsilicate	Aldehyde (Ar =)	Product	Yield/%
6a	Ph	9	91
6a	2-Thienyl	11	86
8a	Ph	5a	87
7E/7Z (88/12)	Ph	10A/10S (88/12)	82
7E/7Z (21/79)	Ph	10A/10S (22/78)	91
6b	Ph	9	90
8b	Ph	5a	80
6c	Ph	9	85
8c	Ph	5a	80

がカルボニル炭素と結合を生成しつつあるが、同時にケイ素はカルボニル酸素の配位を受けているとするものである。このとき、アルデヒドのR基(フェニル基)がエカトリアル位を占める配座が立体的に有利であるので、(E)-クロチルシリカートからは *anti* 体が、(Z)-体からは *syn* 体が高ジアステレオ選択的に生成したものと考えられる。一方、ヘキサフルオロクロミルアルコールから導

かれる2座配位子(Martin 配位子)を有する6d, eや8d, eでは反応は全く進行しなかった。5配位アリルシリカート間の反応性の違いについては、後にもう一度触れる。

2.3. (E)-および(Z)-クロチルトリフルオロシランを用いるアルデヒドの高ジアステレオ選択的アリル化反応

上述のことから、(E)-および(Z)-クロチルトリフルオロシラン(2dEと2dZ)をそれぞれ純粋に作る事ができるなら、フッ化物イオン存在下、アルデヒドとの反応によって、対応するホモアリルアルコールのジアステレオマーを作り分けることができると期待される。2dE

は高純度の(*E*)-塩化クロチルをトリエチルアミンと触媒量の塩化銅(I)存在下トリクロロシランと反応させる^{11a)}ことによって2gの(*E*)-体を得た後、三フッ化アンチモンを用いてフッ素化することによって合成できた。また、2dZはトリクロロシランを用いて低温でブタジエンのヒドロシリル化を行った後^{11b)}、フッ素化することによって合成した。いずれも99%以上の純度で合成することができるようになった。これらは保存可能であるので、合成試剤としての価値が高い¹²⁾。

表4には、種々のアルデヒドとの反応の結果を示した。2dZと2dEのいずれの場合でも、生成物の収率とジアステレオ選択はきわめて高い。2dZとかさ高い置換基をもつアルデヒドとの反応では若干立体選択性が悪いが、これは2dZでは6員環状イス型遷移状態における置換基間の立体反発がやや大きいためであろう。

Table 4 Diastereoselective addition of crotyltrifluorosilanes to aldehydes in the presence of CsF.

Aldehyde	2d	Reaction Conditions	Yield/%	Anti/Syn
PhCHO	E	0°C, 1 h	92	99/1
n-C ₈ H ₁₇ CHO	E	rt, 4 h	96	99/1
CHO	E	rt, 8 h	68	99/1
Ph-CHO	E	rt, 8 h	77	98/2
PhMeCHCHO	E	0°C, 1.5 h	91	99/1 ^a
PhCHO	Z	0°C, 1 h	96	1/99
n-C ₈ H ₁₇ CHO	Z	rt, 5 h	89	2/98
CHO	Z	rt, 12 h	90	10/90
Ph-CHO	Z	rt, 14 h	77	3/97
PhMeCHCHO	Z	rt, 2 h	92	10/90 ^b

a. The Cram/anti-Cram isomer ratio was 81/19 for the major product.

b. The Cram/anti-Cram isomer ratio was 80/20 for the major product.

2.4. アリルトリフルオロシラン／アルコール／トリエチルアミン系を用いるアルデヒドのアリル化反応
アリルトリフルオロシランのトリフルオロシリル基は電子吸引性が大きく、それ自体の反応性は低いが、一方

で容易に高配位状態をとり得る特徴を持つ。種々のアルコール、ジオール、あるいは水(微量)とトリエチルアミンを共存させることにより、高配位化が可能であり、アルデヒドの位置特異的、高立体選択的アリル化を達成できた^{13a)}。プレニルシラン4dによるアリル化反応の結果を表5に示した。興味深いことに、CsF存在下の反応とは異なり、2dおよび4dと分岐アルデヒドとの反応はきわめて遅く、直鎖アルデヒド(Nonanal)と分岐アルデヒド(2-Ethylhexanal)の1:1混合物のプレニル化では、ほとんど完全に、直鎖アルデヒドのみがアリル化された。2dの(*E*)-および(*Z*)-体とアルデヒドの反応のジアステレオの選択性は全くCsF存在下の場合と同じであった。

Table 5 Allylation of aldehydes with prenyltrifluorosilane in the presence of a hydroxy compound and triethylamine.

Aldehyde	Hydroxylic Compound	Reaction Time/h	Yield/%
PhCHO	Catechol	20	93
	2,2'-Dihydroxy Biphenyl	48	88
	PhCH(OH)COOH	24	83
	(COOH) ₂	24	90
	15	72
	NH ₂ (CH ₂) ₂ OH	30	45
Ph(CH ₂) ₂ CHO	MeOH	48	83
	H ₂ O		
	Catechol	20	82
CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO	Catechol	20	87

最近、アリルトリクロロシランのアリルトリフルオロシランへの変換と引き続くアルデヒドのアリル化を一容器内で行い得ることがわかった^{13b)}。すなわち、THF中アリルトリクロロシランを2~3モルのフッ素化剤(SbF₃またはアンモニウムヘキサフルオロシリケート)と混合し、30分から1時間反応させた後、カテコールとトリエチルアミンを0°Cで加えて10分間攪拌し、アルデヒドを加えてさらに20時間攪拌する方法である。また、最近小林らによって、アリルトリクロロシランをDMF中で用いるアルデヒドの高立体選択的アリル化反応が報告された¹⁴⁾。この方法は、反応温度も低く、時間も短かく、合成化学的にさらに優れた方法といえよう。

2.5. 5 配位アリルシリカートの電子状態とアルデヒドとの反応の遷移状態の理論的考察

5 配位シリカートの高い反応性とアルデヒドとの反応において、6 員環状遷移状態をとる理由は定性的に以下のように理解される^{9,15}。すなわち、アリルトリメチルシランの γ 位炭素の高い求核反応性はアリル π 軌道と炭素-ケイ素 σ 軌道間の σ - π 共役によるものと考えられるが、4 配位アリルシランのケイ素上にフッ素や酸素のような電気陰性度の大きな原子が置換するとその σ - π 共役の程度は低下し、求核反応性は低くなると考えられる。しかし、5 配位シリカートになると、このケイ素基はアリル π 系に対して再び強い電子供与性基として作用して、アリル γ -炭素の求核性は増加する。5 配位アリルシリカートはさらに 6 配位になりうるルイス酸性がある。ケイ素上 6 配位になれば、アリル γ -炭素はさらに高い求核反応性を獲得できることになるので、5 配位アリルシリカートはアルデヒドとの反応の遷移状態においてカルボニル酸素の配位を受けて 6 配位をとりつつ C-C 結合生成するような 6 員環状遷移状態をとるのが有利であると推定される(図 1)。

Fig. 1 Schematic presentation of the effects of hypercoordination on the HOMO of allylsilanes and the Lewis acidity.

一連のアリルケイ素化合物($[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiF}_n]^{3-n}$; **1d**, $n=3$; **12**, $n=4$; **13**, $n=5$)の電子状態を明らかにし、そのアリル γ 炭素の求核性とケイ素ルイス酸性の程度を知ること、および **12** とホルムアルデヒドとの反応(式 **13**)の最も有利な遷移状態(TS)を見いだすことを目的と

して非経験的分子軌道計算を行った¹⁶。

アリルケイ素化合物、**1d**, **12**, および **13**, ホルムアルデヒドおよび生成物の構造は MIDI-4 基底セットを用いて最適化した(C, O, および Si には d 関数を, F にはアニオン p 関数を含めた)。遷移構造は MIDI-4(*)基底セット(標準 MIDI-4+Si d 軌道)を用いて決定した。 γ 炭素の電子密度は **1d**, **12**, **13** の順に増加し、高配位になるに従って γ 炭素の求核性の増加することが示された(表 6)。また、これらのケイ素上の電荷は正であり、高配位になるほどその正電荷はむしろ増加した。**1d** と **12** のケイ素上の正電荷はほぼ同程度であり、5 配位ケイ素中心は、立体的には不利であるものの、ある程度のルイス酸性を有するとの考えを支持した。

Table 6 Mulliken charges for allylsilicates calculated with MIDI-4* basis sets.

Compound	Mulliken Charge			
	α -C	β -C	γ -C	Si
1d	-0.40	-0.25	-0.26	1.37
12	-0.37	-0.22	-0.31	1.38
13	-0.38	-0.11	-0.38	1.51

MIDI-4(*)基底セットを用いて直鎖状、6 員環状イス型および 3 種の舟型遷移状態構造を決定することを試みた。このうち、直鎖状および 6 員環状イス型の遷移構造を決定できたが、舟型遷移構造は見つけられていない。イス型構造は直鎖状のものより 50.2 kcal/mol 低エネルギーであった。決定された鎖状およびイス型遷移構造を図 2 に示す。イス型遷移構造において、生成しつつある $\text{C}_4\cdots\text{C}_5$ 間距離は 2.22 Å であり、アリルボランおよびアリルボラン酸とホルムアルデヒドとの反応について 3-21 G 基底セットを用いて計算された値(それぞれ、2.28 および 2.18 Å)¹⁷)とよく一致している。これらの反応の環状遷移状態において C_3 - C_4 間距離は C_2 - C_3 間よりも短かく、いわゆる早い遷移状態(early transition state)を経由する反応であることがわかる。

このイス型遷移構造において、ホルムアルデヒドの水素の 1 つをメチル基で置き換えると、メチル基がアキシシャル位にある方がエクソトリアル位を占める場合よりも、18.7 kcal/mol 不安定であった。アリルボランとアルデヒドの反応ではこの差が 5.5 kcal/mol (3-21 G)であるので¹⁷、アリルシリカートの反応の方が高い立体選択性を示すことが示唆される。これらの結果は定性的に実験事実と一致する。以上のように、ケイ素ルイス酸中心-求核剤複合系の反応における高配位ケイ素の役割が理論計算によってより明確になった。

Chair TS

Linear TS

Fig. 2 Structures of transition state for the reaction of 12 with H_2CO determined with MIDI-4(*) basis set.

2.6. 5 配位アリルシリカートのルイス酸性とアリル化の反応性に及ぼすケイ素上置換基の効果

上で述べた種々の 5 配位アリルシリカートはアルデヒドとの反応の位置特異性とジアステレオ選択性の点では共通しているが、反応性と基質選択性にはかなりの違いがみられる¹²⁾。すなわち、アリルトリフルオロシラン／CsF 系では芳香族、脂肪族アルデヒドを問わず広範囲のアルデヒドをアリル化できるが、アリルトリフルオロシラン／アルコール／アミン系では脂肪族分岐アルデヒドは反応しない。カテコラートやジフェノラートの配位した安定シリカートは芳香族アルデヒドとのみ反応する。Martin 配位子を有する 6d,e や 8d,e は芳香族アルデヒドとも反応しなかった。この反応性のスペクトルはアリルシリカートのルイス酸性に対するケイ素上置換基の電子立体的効果を反映したものとみられる。

2.7. α -ヒドロキシケトンおよび関連化合物のアリル化反応

5 配位アリルシリカートはアセトフェノン等の通常のケトンとは全く反応しない。しかし、アリルトリフルオロシランとトリエチルアミンの組み合わせを用いて、種々の α -ヒドロキシケトンの高立体選択的アリル化を行うことができた(表 7)¹⁸⁾。

この際、水酸基の付け根の炭素がキラルであるベンゾインの場合には生成物の 2 つの水酸基の立体化学が *syn* の関係にあるもの(1,2-*syn* 体)のみが生成する。クロチルシラン 2dE および 2dZ を用いると 3 つの炭素の立体化学を同時に制御でき、2dE から 1,2-*syn* かつ 2,3-*syn* 体を、2dZ からは 1,2-*syn* かつ 2,3-*anti*-体をほぼ完全に生成する。また、3-ヒドロキシ-2-ブタノン(15)ではその 1,2-*syn/anti* 選択性はアリル基上の置換基によって大きな影響を受ける。1d ではその比は 66/34 であるが、3d では 92/8 まで向上する。これらのことを考え合わせるとこの反応では下に示すように、水酸基の酸素とカルボニル酸素が共にケイ素上に配位した 2 環式遷移状態を経由することが示唆される。

この方法は α -ケトンカルボン酸にも適用でき、表 8 に示すように、高収率かつ高立体選択的にアリル化生成物が得られる。

アリルトリフルオロシラン／トリエチルアミン系は一般の β - および γ -ヒドロキシケトンとは反応しないが、表 9 および 10 に示すように、 β -ヒドロキシエノン(1,3-

Table 7 Reactions of allyltrifluorosilanes and allyltrialkoxysilanes with α -hydroxy ketones in the presence of triethylamine in THF.

Allylsilane	Ketone	Reaction Conditions	Major Product	Yield/% ^{a,b}
4d		reflux, 20 h		71
2dE	14	rt, 15 h		83 (97/3)
2dZ	14	rt, 14 h		87 (5/95)
2dE		reflux, 20 h		72
2dE		reflux, 40 h		74 (97/3) {84/16}
1d	15	reflux, 40 h		69 {66/34}
3d	15	reflux, 48 h		45 {92/8}
2dE		reflux, 30 h		71 (93/7) {100/0}
2dZ	16	reflux, 30 h		75 (5/95) {100/0}
1d	16	reflux, 30 h		68 {100/0}
1e	16	reflux, 60 h		60 {100/0}
1f	16	reflux, 72 h		54 {100/0}

a. 2,3-Syn/anti ratio is shown in parentheses. b. 1,2-Syn/anti ratio is shown in braces.

ジケトン・エノール体)および β -アミノエノン型化合物はアリル化生成物を与える¹⁹⁾。上に述べた2環式遷移状態を比較的容易にとることができるためであろう。

表11に示したように、1,2-ジケトンのアリルトリフルオロシラン(1.5モル)とトリエチルアミン(1.5モル)存在下で反応させるとモノアリル化生成物が得られる。この際、非対称ジケトンを用いると、エノール化しやすいアルキル基に結合したカルボニル基がまずアリル化される。大過剰のアリルトリフルオロシラン/トリエチルアミン系を用いると2重アリル化できる(表12)^{13b)}。

また、やや過激な条件を必要とするが、アリルトリフルオロシラン/CsF系はアルジミンとも反応してアリル化生成物を与えた。表13にクロチルトリフルオロシラ

Table 8 Reactions of allyltrifluorosilanes and allyltrialkoxysilanes with α -ketocarboxylic acids in the presence of triethylamine in THF.

Allylsilane	Ketocarboxylic Acid	Reaction Conditions	Major Product	Yield/% ^a
2d(E/Z = 97/3)		rt, 12 h		94 (97/3)
2d(E/Z = 5/95)		rt, 12 h		96 (4/96)
1d		rt, 18 h		94
1d		rt, 18 h		95
1e		reflux, 30 h		31

a. Syn/anti ratio is shown in parentheses.

Table 9 Allylation of *o*-hydroxy- and *o*-aminoacetophenone with allyltrifluorosilanes in the presence of triethylamine.

Acetophenone (X =)	Allylsilane	Reaction Conditions	Yield/%
O	2d (E/Z = 97/3)	rt, 48 h	90
O	2d (E/Z = 5/95)	rt, 48 h	83
O	3d	rt, 48 h	90
O	4d	reflux, 36 h	90
NH	1d	reflux, 40 h	63
NH	2d (E/Z = 88/12)	reflux, 40 h	68 (92/8) ^a
NH	3d	reflux, 29 h	65

a. Syn/anti ratio.

Table 10 Allylation of 1,3-diketones with allyltrifluorosilanes in the presence of triethylamine.

1,3-Diketone (R =)	Allylsilane	Reaction Conditions	Yield/%
Me	1d	rt, 34 h	81
Me	2d (E/Z = 97/3)	rt, 48 h	45 (99/1) ^a
Me	2d (E/Z = 5/95)	rt, 48 h	61 (94/6) ^a
Me	3d	rt, 5 h	48
Ph	4d	reflux, 48 h	90 ^b

a. Syn/anti ratio. b. Isolated as an α,β -unsaturated ketone.

ン**2dE**および**2dZ**と種々のアルジミンの反応の結果を示した。反応のジアステレオ選択性は必ずしもよくなく、この反応では6員環ボート型遷移状態を経由する反応も混在する可能性が示唆された²⁰⁾。

Table 11 Allylation of 1,2-diketones with allyltrifluorosilanes in the presence of triethylamine.

1,2-Diketone R' R	Allylsilane	Reaction Conditions	Yield/% ^a	A/B
Me Me	2d (E/Z = 88/12)	rt, 40 h	67 (88/12)	
Me Me	2d (E/Z = 3/97)	rt, 40 h	69 (4/96)	
Me Me	4d	reflux, 40 h	58	
14 ^b Me	2d (E/Z = 88/12)	rt, 40 h	74 (86/14)	
14 Me	2d (E/Z = 3/97)	rt, 40 h	75 (2/98)	
14 Me	4d	reflux, 40 h	81	
Me Et	2d (E/Z = 88/12)	rt, 40 h	65 (90/10)	100/0
Me Et	2d (E/Z = 3/97)	rt, 40 h	67 (4/96)	100/0
Me Et	4d	reflux, 40 h	68	100/0
Me Ph	2d (E/Z = 88/12)	rt, 40 h	69 (89/11)	3/97
Me Ph	2d (E/Z = 3/97)	rt, 40 h	65 (3/97)	2/98
Me Ph	4d	reflux, 40 h	75	71/29
15 ^c Me	4d	reflux, 40 h	68	100/0

a. Syn/anti ratio is shown in parenthesis. b.

Table 12 Double allylation of 1,2-diketones with allyltrifluorosilanes in the presence of triethylamine.

1,2-Diketone R' R	Reaction Condition	Yield/%	Syn/Anti
Me Me	rt, 40 h	72	70/30
14 Me	rt, 40 h	79	100/0
15 Me	rt, 40 h	63	100/0
Me Ph	rt, 40 h	60	5/100

Table 13 Allylation of aldimines with crotyltrifluorosilanes in the presence of CsF.

Allylsilane	Aldimine	Yield/%	Syn/Anti
2dE	PhCH=NPh	94	71/29
2dE	PhCH=NCH ₂ Ph	91	73/27
2dE	PhCH=NPr	81	71/29
2dE	n-PrCH=NPr-n	20	71/29
2dE	i-PrCH=NPr-n	67	77/23
2dZ	PhCH=NPh	91	40/60
2dZ	PhCH=NCH ₂ Ph	85	28/72
2dZ	PhCH=NPr	75	28/72
2dZ	n-PrCH=NPr-n	20	42/58
2dZ	i-PrCH=NPr-n	66	57/43

3. ヒドリドシリカート

種々のヒドロシランをF⁻とともに用いてカルボニル化合物を還元できることはよく知られている²¹⁻²³。この

反応の活性種はヒドロシランとF⁻の反応によって生成する5配位ケイ素種であると考えられる。ヒドロシランのケイ素に結合した水素のヒドリド性が高配位状態になることによって高められた結果であると考えられる。実際、表14に示すように、THF中ジリウムカテコラートとトリクロロシランとの反応によって生成する5配位ヒドリドシリカート(16)や類似のヒドリドシリカート17, 18を用いて、種々のカルボニル化合物の対応するアルコールへの還元が行える^{24, 25}。

以前にMartinらは5配位ヒドリドシリカート18を安定に単離したことを報告したが^{26a}、実際には18は室温では不安定であり、PPN⁺を対カチオンとして用いることによって初めて安定な5配位ヒドリドシリカート19を単離できた(後にMartinらは別法を用いることにより18が安定な化合物として単離できることを報告している)^{26b}。19を用いて実際にカルボニル化合物の還元を行うことができる。

Table 14 Reduction of carbonyl compounds with bis(diolato)hydrosilicates.

Silicate	Carbonyl Compound	Reaction Conditions	Yield/%
16	PhCHO	0 °C, 2h	96
16	4-Me-PhCHO	0 °C, 2h	96
16	PhMeC=O	0 °C, 2h	98
16	Cyclohexanone	0 °C, 2h	95
16	4-t-Butylcyclohexanone	0 °C, 2h	92 (E/Z = 56/44)
16	PhCOOMe	rt, 12 h	0
17	4-t-Butylcyclohexanone	rt, 5 h	92 (E/Z = 33/67)
17	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ CH ₃	rt, 5 h	90
17	t-BuCHO	rt, 5 h	92
17	i-PrCOPr-i	rt, 30 h	50
17	PhMeC=O	rt, 5 h	97
18	Cyclohexanone	0 °C, 2h	80
18	PhCHO	0 °C, 2h	95
18	PhMeC=O	0 °C, 2h	88
18	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO	0 °C, 2h	81
19	PhCHO	0 °C, 2h	69

式(19)で置換ベンズアルデヒドを用いたときの反応の相対速度の対数はHammettの置換基定数σと直線関係を示した(ρ=2.3, r=0.999)。律速過程でヒドリド移

動が重要であることを示している。4-*t*-ブチルシクロヘキサノンの種々の金属水素化物による還元はかさ高い置換基を導入すると *Z*-体を優先するようになることはよく知られている。ヒドリドシリカートによる還元においてもそのような傾向がみられ、16では *E/Z* 比が 56/44 であったものがかさ高い 17 を用いると 33/67 ま で変化した。

4. シリルシリカート

ジシランの Si-Si 結合の金属アルコキシドや F⁻ による切断反応はよく知られており、シリルアニオンの生成法として用いられている²⁸⁾。この時、暗に 5 配位ケイ素中間体を経由すると仮定されることが多い。シリルシリカートは 5 配位ケイ素と 4 配位ケイ素の直接結合を含み、その構造と反応性に興味を持たれる。しかし、Gordon の *ab initio* MO 計算の結果によると²⁹⁾、5 配位シリルシリカート種が安定な化学種として存在することは疑問視された。

これまでの高配位ケイ素化合物研究成果をもとに、以下のような、シリルシリカートを安定に単離することができた³⁰⁾。また、化合物 20b については結晶の X 線構造解析に成功した。その Si-Si 結合距離は 2.40 Å と通常の 4 配位ケイ素間のものとあまり変わらないが、20b は Martin 配位子を有する 5 配位ケイ素化合物の中で理想的な 3 方両錐構造に最も近い構造を有するなど、いくつかの特徴が観察された。また、4 配位フェニルジシランは 230~240 nm 付近に吸収を示すが、20a,b はいずれも、さらに長波長の 250 nm 付近に強い UV 吸収を示した。また、²⁹Si-²⁹Si 結合定数は 20b では 155.3 Hz、21 は 189.3 Hz であり、関連する 4 配位ジシランより、かなり大きい値を示した。これらの事実はシリルシリカートの Si-Si 結合の特異性を示していて興味深い。

5. 有機シリカートの炭素-ケイ素結合の酸化的切断

有機ケイ素化合物の炭素-ケイ素結合の酸化的切断は様々な方法で実行可能であり、重要な有機合成反応の 1 つとなっている^{2d,31)}。この際にも高配位ケイ素中間体の

介在が示唆されている。先に、アルキルシラン類の炭素-ケイ素結合がトリメチルアミン-N-オキシドによって切断されることが見いだされているが³²⁾、この際、DMF 中、70~140°C のようなやや過酷な条件が必要とされた。しかし、アルキルおよびアリールトリフルオロシランを用いると、表 15 に示すようにクロロホルム-THF 混合溶媒中、室温できわめて容易に炭素-ケイ素結合の切断が起こり、対応するアルコールを生成した³³⁾。

Table 15 Reaction of organotrifluorosilanes with trimethylamine-N-oxide in THF/CHCl₃.

$$\text{RSiF}_3 \xrightarrow[\text{THF/CHCl}_3]{\text{Me}_3\text{N}^+\text{O}^-} [\text{ROSiF}_3] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{ROH} \quad (21)$$

Trifluorosilane	Reaction Conditions	Yield/% of Alcohol
PhSiF ₃	rt, 12 h	80
PhCH ₂ SiF ₃	rt, 12 h	98
CH ₃ (CH ₂) ₇ SiF ₃	rt, 50h	94
exo-Norbornyl-SiF ₃ ^a	rt, 16 h	89 ^b
2d (E/Z = 97/3)	rt, 20 h	83 (96/4) ^c
2d (E/Z = 5/95)	rt, 20 h	85 (6/94) ^c

a. Exo/endo = 100/0 b. Exo/endo = 100/0. c. E/Z ratio is shown in parentheses.

玉尾らはアルキルシランの過酸化水素等による切断に対して 6 配位中間体を経由する機構を提唱しているが³¹⁾、本反応では、下に示す 5 配位シリカート中間体から、有機基の酸素上への移動とトリメチルアミンの脱離が協奏的に起こる機構が推定された。

6. おわりに

高配位ケイ素化学の特徴の発見と応用の研究は現在も継続中であり、高配位ケイ素化合物のこれまで知られていなかった興味深い反応挙動が明らかになりつつある。これらについてはいずれ稿を改めて報告したい。

本研究は東北大学理学部にて櫻井英樹教授とともに、佐藤一彦、小林峰生、日野賢一、上田 亨、関本和志の学生諸氏、ドイツより留学された R. Gewald 博士の協力を得てなされたものである。特に現名古屋大学理学部助手の佐藤一彦博士はその中心的役割を果たした。また、理論計算に際して(株)日立製作所生産技術研究所の牛田二郎、羽田雅彦、伊沢 勝 3 博士のご協力を得た。記し

て、感謝の意を表したい。

本稿執筆中に、熊田 誠先生(京都大学名誉教授)と櫻井英樹先生(東北大学教授)のお二人に学士院恩賜賞が授与されるとの嬉しいニュースを聞いた。櫻井英樹先生からは長年にわたりご薫陶を受け、先生がこれまで日本の有機ケイ素化学をリードされた今日の隆盛を築かれた永い道程を目の当たりにしてきたので、感慨無量のものがある。

お二人のご栄誉は次代を担うものにとって大いなる励みである。今後の有機ケイ素化学のますますの発展を祈り、この小論文を両先生に捧げる。

(平成6年3月25日受理)

文 献

- 1) 高配位ケイ素化学一般：(a) R.J.P. Corriu, C. Guérin, J.J.E. Moreau, *Top. Stereochem.*, **15**, 43 (1984); (b) R.J.P. Corriu, J.C. Young, "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", eds. by S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley, Chichester, 1989, Part 2, Chapter 20
- 2) 有機合成への応用：(a) H. Sakurai, "Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions", ed. by D. Schinzer, Kluwer, Dordrecht, 1989, p.203; (b) *idem*, *Synlett*, 1989, 1; (c) *idem*, "Chemistry and Technology of Silicon and Tin", eds. by V.G. Kumar Das, N.S. Weng, M. Gielen, Oxford University Press, Oxford, 1992, p.53; (d) H. Sakurai, "New Aspects of Organic Chemistry II", eds. by Z. Yoshida, Y. Ohshiro, Kodansha, Tokyo, 1992, p.129; (e) 玉尾皓平, 吉田潤一, 熊田 誠, 有合化, **38**, 769 (1980); (f) 玉尾皓平, 有合化, **46**, 861 (1988); (g) 細見 彰, 高良真也, 富永義則, 有合化, **47**, 831 (1989); (h) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett*, 1991, 845; (i) C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, *Chem. Rev.*, **93**, 1371 (1993); (j) M. Kira, "Advanced Molecular Conversion", ed. by N. Sonoda, MYU, Tokyo, 1991, p.179
- 3) 総説：(a) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1 (1982); (b) *idem*, *ibid.*, **57**, 1759 (1985); (c) 細見 彰, 櫻井英樹, 有合化, **43**, 406 (1985); (d) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 200 (1988)
- 4) (a) A. Hosomi, S. Kohra, Y. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1517; (b) *idem*, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 2155 (1987); (c) T. Hayashi, Y. Matsuoka, T. Kiyoi, Y. Ito, S. Kohra, Y. Tominaga, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5667 (1988) (d) G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, *J. Organomet. Chem.*, **328**, C17 (1987)
- 5) A. Hosomi, A. Shirahata, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4043
- 6) (a) G. Majetich, A.M. Casares, D. Chapman, M. Behnke, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1909 (1983); (b) *idem*, *J. Org. Chem.*, **51**, 1745 (1986); (c) G. Majetich, R.W. Desmond, Jr., J.J. Soria, *ibid.*, **51**, 1753 (1986)
- 7) 小林峰生, 未発表データ
- 8) M. Kira, M. Kobayashi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4081 (1987)
- 9) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4599 (1988)
- 10) R.W. Hoffman, H.J. Zeiss, *J. Org. Chem.*, **46**, 1309 (1981)
- 11) (a) N. Furuya, T. Sukawa, *J. Organomet. Chem.*, **96**, C1 (1975); (b) J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, *Tetrahedron*, **30**, 2143 (1974)
- 12) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1099 (1989)
- 13) (a) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 257 (1990); (b) R. Gewald, 未発表データ
- 14) S. Kobayashi, K. Nishino, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3453 (1993)
- 15) 吉良満夫, 化学と工業, **43**, 614 (1990)
- 16) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, M. Hada, M. Izawa, J. Ushio, *Chem. Lett.*, 1991, 387
- 17) Y. Li, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1236 (1989)
- 18) K. Sato, M. Kira, H. Sakurai, *ibid.*, **111**, 6429 (1989)
- 19) K. Sato, K. Sekimoto, R. Gewald, 未発表データ
- 20) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1991, 277
- 21) (a) J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron*, **37**, 2165 (1981); (b) J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz, M. Poirier, C. Reye, *Synthesis*, 1981, 558; (c) C. Chuit, R.J.P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *ibid.*, 1982, 981
- 22) (a) M. Fujita, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4629 (1984); (b) *idem*, *ibid.*, **107**, 8294 (1985); (c) *idem*, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2263 (1986)
- 23) (a) A. Hosomi, H. Hayashida, S. Kohra, Y. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1411; (b) S. Kohra, H. Hayashida, Y. Tominaga, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 959 (1988); (c) Y. Tominaga, Y. Matsuoka, H. Hayashida, S. Kohra, A. Hosomi, *ibid.*, **29**, 5771
- 24) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Org. Chem.*, **52**, 948 (1987)
- 25) *idem*, *Chem. Lett.*, 1987, 2243
- 26) (a) E.F. Perozzi, J.C. Martin, *J. Am. Chem.*

- Soc., 101, 1591 (1981); (b) S. K. Chopra, J.C. Martin, *ibid.*, 112, 5342 (1990)
- 27) E.R.H. Walker, *Chem. Soc. Rev.*, 1976, 23
- 28) (a) H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 1511; (b) H. Sakurai, F. Kondo, *J. Organomet. Chem.*, 92, C46 (1975); (c) H. Watanabe, K. Higuchi, M. Kobayashi, M. Hara, Y. Koike, T. Kitahara, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 534; (d) T. Hiyama, M. Obayashi, I. Mori, H. Nozaki, *J. Org. Chem.*, 48, 912 (1983)
- 29) M.S. Gordon, L.P. Davis, L.W. Burggraf, R. Damraur, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7889 (1986)
- 30) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *ibid.*, 111, 3747 (1989)
- 31) 玉尾皓平, 林 高史, 伊藤嘉彦, 日化, 1990, 509
- 32) H. Sakurai, M. Ando, N. Kawada, K. Sato, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, 27, 75 (1986)
- 33) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *ibid.*, 30, 4375 (1989)

第 52 卷第 7 号 予 定

巻 頭 言

創薬研究とセレンディピティ.....藤野 政彦

総説および総合論文

キノカルシンの全合成.....加藤 正ら

大環状ホスト化合物を用いる糖の分子認識.....青山 安宏ら

ジクロロカルベンと低配位リン化合物の反応.....豊田 耕三ら

不斉記憶.....川端 猛夫ら

軌道非対称化による π 反応面選択.....大和田 智彦ら

Alkyne- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 錯体を用いる高立体選択的反応の開発.....向 智里ら

ケミカルス覚え書き

水素化アルミニウムリチウムおよび水素化アルミニウムナトリウム.....橋本 眞一

十字路

錯形成誘起シフト }青山 安宏
コットン効果 }
結合状態の表記法 λ, δ, η 豊田 耕三
Pauson-Khand 反応.....向 智里

REVINDEX, 新しい合成ほか