窒素, 酸素, 硫黄官能基を有する ケイ素アニオン種の合成, 構造, 反応

河内 敦
玉尾 皓平*

*Synthesis, Structures, and Reactions of Nitrogen, Oxygen, and Sulfur-
Functionalized Silyl Anions*

Atsushi Kawachi and Kohei Tamao*

Several types of nitrogen-, oxygen-, and sulfur-functionalized silyllithiums have been prepared as the first members of stable and/or well-characterizable functionalized silyl anions. These functionalized silyllithiums can be obtained mainly by tin-lithium exchange reaction of the corresponding silylstannanes with butyllithium and/or by reaction of the corresponding chlorosilanes with lithium. Described herein are also the general aspects of (1) high stability of [(amino)silyl]lithiums, (2) low stability of [(alkoxy)silyl]lithiums, behaving as silylenoid species, (3) low stability of [(arythio)silyl]lithiums, affording silylenes, (4) structure analyses of the [(amino)silyl]lithiums in solution and in the solid state, (5) [2,3]-sila-Wittig rearrangement and cyclopropanation reaction of [(allyloxy)silyl]lithiums and the chirality transfer during these reactions, (6) functionalized oligosilane synthesis using [(amino)silyl]lithiums, and (7) synthetic application of (aminosilyl)lithiums as a hydroxy anion equivalent by a combination with the oxidative cleavage of the Si-C bonds.

Key words: silyl anion, silyllithium, silylenoid, silylene, tin-lithium exchange reaction, reductive lithiation, sila-Wittig rearrangement, cyclopropanation reaction, chirality transfer, hydroxy anion equivalent

はじめに

カルボアニオンの化学は有機化学において重要な位置をしめている。なかでも α -位にヘテロ原子官能基を有する官能性カルボアニオン¹⁾ (図 1, A) は, 求電子剤に対して炭素-炭素結合形成と同時に官能基を直接導入できる試薬として, 有機合成上欠くことのできない化合物群である。これまでに様々な官能性カルボアニオンが合成され, 官能基の種類に応じて多様な反応様式が見いだされてきた。これに対して, アニオン中心を同族第 3 周期のケイ素原子に置き換えた官能性ケイ素アニオン種^{2,3)} (図 1, B) の化学は大きく立ち後れており, 未開拓の分野であった。

ケイ素アニオン種は 1950 年代にその合成法が初めて見いだされて以来, 数多くの研究が行われてきた。そのほとんどはケイ素上にフェニル基またはメチル基などの有機基のみを有するシリルアニオン (1) であった (図 2)²⁾。例外的に, トリメチルシリル基を 3 つ有するシリルリチウム (2) が高い安定性を有することが見いだ

されていた⁴⁾。これに対して, ケイ素上にヘテロ原子官能基を有する官能性ケイ素アニオン種については 2, 3 の反応性中間体が知られているにすぎなかった。例えば (トリクロロ)シリルアニオン 3 は, トリクロロシランと 3 級アミンとから系中で調製され, カルボニル化合物およびホスフィンオキシドの還元剤として用いられる⁵⁾。また, (メトキシ)ジシランとナトリウムメトキシドまたはカリウムメトキシドとの反応により生成する (メトキシ)シリルナトリウム 4 および (メトキシ)シリルカリウム 5 は, 容易に縮合してオリゴシランを生成する活性種である⁶⁾。そのため反応性に関する詳細な検討はなされていなかった。

官能性ケイ素アニオン種の化学について実質的な検討がなされてこなかった理由の 1 つとして, 「官能性ケイ

A

B

X = COR, COOR, CN, NC, NO₂,
P(O)(OR)₂, SOR, SO₂R,
NR₂, PR₂,
SiR₃, SR₂, SeR, TeR,
OR, F, Cl, Br, I

X = ?

* 京都大学化学研究所

()

* Institute for Chemical Research, Kyoto University ()

e-mail: ()

Fig. 1 Functionalized carbanions and functionalized silyl anions.

Fig. 2 Typical silyl anions.

Fig. 3 Examples of functionalized silyl anions reported up to 1990.

素アニオン種は不安定であり、 α -脱離により容易にシリレンを発生する(式1)」という固定観念があったためと想像される⁷⁾。しかし、安定な官能性ケイ素アニオン種を合成し、それを合成反応に用いることができれば、官能性カルボアニオンの化学に匹敵する多彩な化学が展開できるはずである。このような観点から、筆者らは官能性ケイ素アニオン種の開発に着手した⁸⁾。

1. 窒素官能基を有するケイ素アニオン種

1.1 (アミノ)シリルリチウム化合物の合成

安定な官能性ケイ素アニオン種を合成するにあたり、まず官能基としてアミノ基に注目した。ケイ素-窒素結合が有機金属試薬に対して比較的強いこと、およびアミノ基の脱離能力が低いことから、(アミノ)シリルリチウム化合物の安定性が期待された⁹⁾。

Lipshutz らは(トリオルガノ)シリルスタンナンとブチルグラートとのスズ-銅交換反応によって、シリルグラート化合物が低温で合成できることを報告していた¹⁰⁾。そこで(アミノ)シリルスタンナンとアルキルリチウムとのスズ-リチウム交換反応を検討することにした。(アミノ)ジフェニルシリルスタンナン **6** に THF 中、0 °C で *n*-ブチルリチウムを作用させると、速やかにスズ-リチウム交換反応が進行し、(アミノ)ジフェニルシリルリチウム **7** が生成した(スキーム 1)¹¹⁾。また *tert*-BuLi

Scheme 1 Tin-lithium exchange reaction of silylstannanes.

を用いることにより、**8** からジ(アミノ)フェニルシリルリチウム **9** が得られた。これらの結果は、アミノ基を有するシリルリチウム化合物の高い安定性を示していた。

そこで次により簡便な方法として、(アミノ)クロロシラン **10-12** と金属リチウムとの反応を検討した。その結果、(アミノ)シリルリチウム **7** およびジ(アミノ)シリルリチウム **9** が定量的に生成することを見いだした(スキーム 2)¹¹⁾。同様の方法で(アミノ)(フェニル)メチルシリルリチウム **13** も高収率で生成した。

Scheme 2 Reductive lithiation of chlorosilanes.

これら窒素官能基を有するシリルリチウム化合物は、不活性ガス雰囲気下、THF 中 0 °C で、3 日間から 1 週間は分解せずその活性がたもたれた。安定な官能性ケイ素アニオン種が、このように簡便な方法で合成できたことは驚きであり、また「官能性シリルアニオン種は不安定である」という固定観念を覆すものとなった。

1.2 (アミノ)アルキルクロロシランとリチウムとの反応

上記の(アミノ)クロロシランと金属リチウムとの反応により合成した 3 種類のシリルリチウム化合物は、ケイ素上にフェニル基を少なくとも 1 つ有している。ケイ素上にフェニル基を持たない(アミノ)アルキルクロロシラン **14** と金属リチウムとの反応では、対応する(アミノ)シリルリチウム化合物は得られず、カップリング生成物である(アミノ)ジシラン **15** が得られた(スキーム 3)¹²⁾。本反応は多官能性アルキル置換ジシランの合成法として有用である。

Scheme 3 Reaction of (amino) alkylchlorosilanes with lithium.

2. 酸素官能基を有するケイ素アニオン種

2.1 (アルコキシ)シリルリチウム化合物の合成

次に官能基としてアルコキシ基に注目した。(アミノ)シリルリチウム化合物の合成と同様に、(*tert*-ブトキ

シ)ジフェニルクロシラン(16)と金属リチウムとをTHF中で反応させたところ、(*tert*-ブトキシ)シリルリチウム17ではなく、2-(*tert*-ブトキシ)ジシラニルリチウム18の生成が確認された(式2)¹³⁾。これは17の反応性が高く、0℃ではさらに反応が進行したためと考えられた。

そこで、反応温度を下げることで、-78℃でシリルスタンナン19と*n*-ブチルリチウムとのスズ-リチウム交換反応を試みたところ、シリルリチウム17の生成が確認できた(式3)¹⁴⁾。シリルリチウム17は-78℃では安定で、クロシランなどの求電子剤と反応した。

2.2 シリレノイドの化学

脱離能力の高いアルコキシ基またはハロゲンと金属とが同一炭素上に結合した有機金属化合物はカルベノイドと呼ばれ、求核性と同時に求電子性を示すことが知られている¹⁵⁾。このカルベノイドのケイ素類似体=シリレノイドについては、アルカリ金属によるジハロシランの縮合反応の中間体としてその存在が議論されていたものの¹⁶⁾、実験化学的な検証はほとんどなされていなかった。筆者らは、(アルコキシ)シリルリチウム化合物がシリレノイドとしての反応挙動を示すことを見だし、その反応性を明らかにすることができた。

17のTHF溶液を-78℃から0℃に昇温すると、17が消失し、ジシラニルリチウム18が生成した(スキーム4)¹⁴⁾。これは17の一分子が求核種(17a)、もう一分子が求電子種(17b)として働き、自己縮合を起こしたものと考えられた。そこで17の求電子性を確認するために、外部求核剤との反応を行った。*n*-ブチルリチウムとの反応では、17のケイ素原子上がブチルアニオンの求核攻撃を受け、20が生成した。比較実験により、17の求電子性はメチルシラン21よりも高く、ケイ素原子上での求核置換反応が8-9倍速く進行することがわかった

(スキーム5)。

シリレノイドの求電子性の発現は、リチウムカチオンとアルコキシ基の酸素原子との相互作用により、ケイ素-酸素結合の分極が促進されたためと考えられる¹⁷⁾。このことは、クラウンエーテルでリチウムを取り込むと、22は自己縮合を起こさず求核性のみを示したことから明らかである(スキーム4)¹⁸⁾。

Scheme 4 Ambiphilic nature of silylenoid 17.

Scheme 5 Increased electrophilicity of silylenoid 17.

2.3 自己縮合反応の反応機構

(*tert*-ブトキシ)シリルリチウム17の自己縮合反応の反応機構を明らかにするために、モデル分子(MeO)H₂SiLi(H₂O)₂ (S1)を用いて分子軌道計算(MP2//HF/6-31 G**)を行い、その遷移状態を求めた^{19,20)}。

二分子のケイ素原子同士が近づくと、まずケイ素-ケイ素間距離が3.10Åのところでは反応性中間体(Int)が形成される(図4)。次にケイ素-ケイ素間距離が2.62Åのところでは遷移状態(TS)に到達する。活性化エネルギーは0.9 kcal/molであり、自己縮合反応が容易に進行することを裏付けている。最終的に2-(アルコキシ)ジシラニルリチウムとリチウムメトキシドが生成し(P)、実験結果と一致した。生成系PはS1二分子に比べて24.8 kcal/mol安定であった。

遷移状態においては、Li₂によってSi₂-O₂結合の分

極が誘起されると同時に、Si 1 が Si 2 をアルコキシ基の背面から攻撃することにより、ケイ素-酸素結合の切断とケイ素-ケイ素結合の形成が起こっている。この反応は Si 2 上での S_N2 型置換反応とみなすことができる。

図 5 に遷移状態の軌道相関図と HOMO, HOMO-1 お

Fig. 4 Potential-energy profile for the self-condensation reaction at MP 2//HF/6-31 G**. Bond lengths are given in Å.

Fig. 5 Molecular orbital analysis of TS. Orbital correlation energy diagram (above) and molecular orbitals of HOMO (TS, TS(L), and TS(R)), HOMO-1 (TS), and $\sigma^*(\text{Si2-O2})$ (TS(R)) (below).

よび σ^* 軌道の MO を示した。TS の左側の分子=TS (L) の HOMO の軌道はケイ素原子上に広がっており、こちらが求核種となる。TS の右側の分子=TS (R) では、Si 2-O 2 結合の σ^* 軌道のローブが背面に大きく広がっている。この軌道のエネルギーレベルは、S1 の σ^* 軌道よりも 22 kcal/mol 低く、求電子的に活性化されている。このような σ^* 軌道の活性化が、シリレノイドにおける求電子的発現の由来となっている。また、TS (L) の HOMO と TS (R) の HOMO の軌道のローブは互いに垂直な方向を向いているので重なりが小さく、HOMO 同士の 4 電子反発は小さいことも、この反応が速やかに進行する要因の 1 つとなっている。

2.4 リチウムアレニドによるクロロシランの還元

(アルコキシ)クロロシランと金属リチウムとの 0 °C での反応(式 2)において 2-(アルコキシ)ジシランリチウム 18 が得られたことは、系中で一旦生成した(アルコキシ)シリルリチウム 17 が、0 °C においては速やかに自己縮合を起こした結果であると説明できる。そこで自己縮合を抑えるために、低温で(アルコキシ)クロロシラン 16 をリチウム-ジメチルアミノナフタレニド(LDMAN)により還元したところ、期待通り(アルコキシ)シリルリチウム 17 が高収率で得られた(スキーム 6)²¹⁾。同様の方法で、(アルコキシ)クロロシラン 23-25 から対応するシリルリチウム 26-28 が得られた。

Scheme 6 Reductive lithiation of chlorosilanes with LDMAN.

2.5 ジ(アルコキシ)シリルリチウムの反応性

モノ(アルコキシ)シリルリチウム化合物の高い反応性とは対照的に、ジ(アルコキシ)シリルリチウム 28 は 0 °C においても自己縮合を起こさなかった。そのため、クロロシラン 25 と金属リチウムとの反応によっても良好な収率で 28 を得ることができた(式 4)¹³⁾。28 が自己縮合を起こさない理由は現在のところ明らかではないが、

2つの *tert*-ブトキシ基による電子的要因とともに立体的要因も考慮する必要がある。

2.6 ケイ素原子上の有機基の立体効果

スズ-リチウム交換反応によるシリルリチウム合成において、立体的に小さなアルコキシ基や脱離能力の高いアリールオキシ基を用いると、ブチルアニオンがケイ素原子上を攻撃し、スタンニルリチウムの生成またはアルコキシ基の脱離が起こった。そこでかさ高いメシチル基を導入することで、ケイ素原子上を立体的に保護することにした。その結果、29 および 30 においてスズ-リチウム交換反応は効率よく進行し、(アルコキシ)シリルリチウム 31 および 32 が生成した(式 5)²²⁾。また、このようなかさ高いメシチル基を有する(アルコキシ)シリルリチウムにおいては自己縮合反応が阻害され、0℃でもシリルリチウムのまま安定に存在し、ジシラニルリチウムの生成は認められなかった。

3. 硫黄官能基を有するケイ素アニオン種

次に、酸素原子官能基との比較から、同族高周期元素である硫黄官能基に注目した。(メシチルチオ)シリルスタンナン 33 に *n*-ブチルリチウムを THF 中、-78℃で作用させると、(メシチルチオ)シリルリチウム 34 が定量的に生成した(スキーム 7)²³⁾。この場合も、ケイ素上にメシチル基が必須であった。

このシリルリチウム 34 はケイ素原子上にメシチル基を有しているにもかかわらず、0℃でリチウムメシチルチオラートの脱離を伴い、数時間で分解した。このとき自己縮合生成物は確認されなかった。系中にシリレン捕捉剤としてトリエチルシランを共存させたところ、ジメシチルシリレンが捕捉された生成物 35 の生成が確認できた(スキーム 7)。このような α -脱離によるシリレンの発生は、酸素官能基を有するシリルリチウム化合物においては観測されなかったものであり、ヘテロ原子の周期の違いによる官能性シリルリチウム化合物の反応性の違いとして興味深い。

硫黄官能基を2つ有するシリルリチウムの合成には、別のアプローチをとった。硫黄官能基を3つ有するメシチルシラン 36 に THF 中、-50℃で3モル量のリチウムナフタレンドを作用させると、1つのケイ素-硫黄結合が切断され、ジ(メシチルチオ)シリルリチウム 37 が

Scheme 7 Preparation and α -elimination of the (mesitylthio) silyllithium 34.

生成した(スキーム 8)²⁴⁾。ケイ素-硫黄結合の切断によるシリルリチウムの合成は、前例のない新しい方法である²⁵⁾。このジ(メシチルチオ)シリルリチウム 37 は0℃においてリチウムメシチルチオラートの脱離をともない数時間で分解した。分解過程については現在、解析中である。

Scheme 8 Preparation and reaction of the di(mesitylthio) silyllithium 37.

4. 炭化水素溶媒中における官能性シリルリチウム化合物の合成

これまで用いてきた合成法は、溶媒として THF を必要とした。スズ-リチウム交換反応およびクロロシランと金属リチウムとの反応はいずれもヘキサンやトルエンなどの炭化水素溶媒中では進行しなかった。炭化水素溶媒中でのシリルリチウム化合物の合成法としては、ジシリル水銀化合物と金属リチウムとの水銀-リチウム交換反応が唯一の例である²⁶⁾。

筆者らは、シリルボランとアルキルリチウムとのホウ素-リチウム交換反応が、炭化水素溶媒中で進行することを見いだした²⁷⁾。(メトキシ)シリルボラン 38 と *n*-ブチルリチウムとをトルエン中で反応させると、(メトキシ)シリルリチウム 31 が高収率で得られた(式 6)。本法

の適用範囲については現在、検討を行っている。

5. (アミノ)シリルリチウム化合物の構造解析

安定な(アミノ)シリルリチウム化合物が高収率で合成できたことにより、詳細な構造解析を行うことが容易になった。溶液中での構造を多核 NMR 測定により、また固体状態での構造を X 線結晶構造解析により明らかにすることができた²⁸⁾。

5.1 溶液中での構造解析

負電荷を帯びた 14 族原子にベンゼン環が結合したアニオン種では、中心原子上の軌道とベンゼン環上の軌道との共役による安定化(共鳴効果)、またはベンゼン環上の π 電子が分極することで生じる誘起効果による安定化(π -分極効果)が期待される。一般にカルボアニオンでは共鳴効果が働くのに対して、シリルアニオンでは π -分極効果が働くことが知られている²⁹⁾。

(アミノ)フェニルシリルリチウム 7 の THF 溶液中での ^{13}C NMR を測定し、これを前駆体のクロロシラン 10 と比較した(図 6)。ベンゼン環上の炭素の化学シフトの変化($\Delta\delta(\text{SiLi-SiCl})$)から、クロロシランからシリルリチウムが生成すると、イプソ位の炭素が強く脱遮蔽化(deshielding)され、逆にパラ位の炭素が遮蔽化(shielding)された。これは共鳴効果による傾向(図 6, a)とは大きく異なり、 π -分極効果による傾向(図 6, b)と一致した。すなわち(アミノ)フェニルシリルリチウム化合物は、ベンゼン環の π -分極効果によってケイ素上の負電荷を安定化していることがわかった。

また、(アミノ)フェニルシリルリチウム化合物と前駆体のクロロシランとの ^{29}Si 化学シフト値の差($\Delta\delta(\text{SiLi-SiCl})$)を図 7 に示した。比較として 3 種類のフェニルメチルシリルリチウム化合物の文献値を載せた²⁹⁾。 ^{29}Si 化学シフト値は、シリルリチウムのケイ素上のメチル基をフェニル基に、さらにフェニル基をアミノ基に置き換えるごとに低磁場側へとシフトした。このことはシリルリチウムにおいて、アミノ基はフェニル基よりも強い電子求引基として働いていることを示唆している。また、(フェニル)メチルシリルリチウム化合物の値はクロロシランの値に対して高磁場シフトしたのに対して、(アミノ)フェニルシリルリチウム化合物の値は低磁場シフトした。

Fig. 6 Schematic representations for the charge distribution on the benzene ring due to the resonance (a) and π -polarization effect (b), and ^{13}C chemical shift changes $\Delta\delta$ from chlorosilane ($\text{X}=\text{Cl}$) (10) to the corresponding silyllithium ($\text{X}=\text{Li}$) (7).

Fig. 7 ^{29}Si chemical shift changes ($\Delta\delta$) from chlorosilanes to the corresponding silyllithiums.

^aReference 29.

5.2 固体状態での構造解析

(アミノ)シリルリチウム化合物の結晶性を上げるために、窒素原子上にフェニル基を導入した。シリルスタンナン 39 からスズ-リチウム交換反応によって(ジフェニルアミノ)シリルリチウム 40 を THF 中で合成した後、トルエンから再結晶することにより淡黄色の結晶を得ることができた(式 7)。X 線結晶構造解析の結果、40 は THF 3 分子がリチウムに配位しており、単量体として存在していることがわかった(図 8)^{28,30)}。また対応するフルオロシラン、ヒドロシランおよびシリルスタンナン 39 についても結晶構造解析を行い、構造パラメータの比較を行った(図 9)。その結果、置換基が電気的に陽性になるほど($\text{Li} > \text{SnMe}_3 > \text{H} > \text{F}$)、ケイ素-窒素結合長およびケイ素-炭素結合長は伸長し、炭素-ケイ素-炭素(または窒素)結合角の和は大きくなることがわかった。これは、リチウムのような陽性基 X が結合すると、Si-X 結合のケイ素上の軌道の s 性が増加し、逆にケイ素-窒素結合およびケイ素-炭素結合のケイ素上の軌道の p 性が増加するためである。これは「電気陰性度の高い置換

基は s 性の低い軌道を好み、電気陰性度の低い置換基は s 性の高い軌道を好む」という Bent 則に従うことになる³¹⁾。

Fig. 8 Crystal structure of 40 with 30% probability level. H atoms are omitted for clarity. Selected distances (Å) and angles ($^\circ$): Si(1)–Li(1) 2.732(7), Si(1)–N(1) 1.824(3), Si(1)–C(1) 1.923(3), Si(1)–C(7) 1.941(3), N(1)–Si(1)–C(1) 102.2(1), N(1)–Si(1)–C(7) 102.2(1), C(1)–Si(1)–C(7) 105.4(1).

Fig. 9 Plots of the Si-N or Si-C (average) bond lengths and the sum of the C-Si-N (or C) angles vs. ^{29}Si NMR shifts in the solid-state. Dependence on the X group (X=Li, SnMe₃, H, and F).

6. 官能性ケイ素アニオン種の新規分子内転位反応

[2,3]-Wittig 転位は酸素原子上のアシル基がアニオン炭素上へ転位する反応であり、炭素骨格変換反応として有機合成上、有用な反応である(図 10)³²⁾。近年、酸素官能基を窒素官能基に置き換えたアザ-[2,3]-Wittig 転位の報告例も増えつつある³³⁾。筆者らは酸素原子上または窒素原子上にアシル基を有するシリルリチウム化合物

において、類似の転位反応が進行することを見だし、[2,3]-シラ-Wittig 転位と名付けた(図 10)。本転位反応では、酸素または窒素上のアシル基がアニオンケイ素上へと転位し、アシルシリランを生成する。なお、シリル-Wittig 転位(reverse-Brook 転位)と呼ばれる反応は、酸素原子上のシリル基がアニオン炭素上へ転位する反応として知られている³⁴⁾。

Fig. 10 Wittig rearrangement and its silicon version.

6.1 [2,3]-シラ-Wittig 転位

3 級アシルアルコールから誘導した(アシルオキシ)ジフェニルシリルスタンナン 41 のスズ-リチウム交換反応により、シリルリチウム 42 を -78°C で発生させた。これを室温に昇温すると、酸素上のアシル基がケイ素上へ転位し、リチウムアシルシリノレート 43 が生成した(スキーム 9)³⁵⁾。また、1 級および 2 級アシルアルコールの

Scheme 9 Variations of the [2,3]-sila-Wittig rearrangement of *tert*-allyl alcohol derivatives. For clarity, $-\text{SiPh}_2\text{SnMe}_3$ and $-\text{SiPh}_2\text{OSiMe}_3$ groups are abbreviated to $-\text{SiSn}$ and $-\text{SiOSi}$, respectively.

場合には、ケイ素上にメシチル基を導入した(アシルオキシ)ジメシチルシリルスタンナンを用いると、 0°C でシリルリチウムの生成および転位反応が速やかに進行した(スキーム 10)。このとき、オレフィン末端に置換基を有する 2 級アシルアルコール誘導体 44 からは E 体のアシルシリラン 45 が選択的に生成した。また 3 級アシル

Scheme 10 Variations of the [2,3]-sila-Wittig rearrangement of sec- and prim-allyl alcohol derivatives.

シランが容易に合成できる。このようにして、1級、2級、3級アリルアルコール誘導体からアリル転位をとまった位置選択的アリルシラン合成法を開発することができた。

6.2 アザ-シラ-Wittig 転位

アリルアミン誘導体を用いた場合にも同様の転位反応、すなわちアザ-シラ-Wittig 転位が進行した³⁵⁾。(アリルアミノ)シリルリチウム 46 に低温のまま 12-crown-4 を添加すると転位反応が進行し、リチウムシリルアミド 47 が生成した(式 8)。

Scheme 11 Cyclopropanation reaction.

Fig. 11 Molecular orbital coefficients on LUMO of the model compounds 52 and 53.

6.3 シクロプロパン化反応：分子内反応の位置選択性的変化

上記のシラ-Wittig 転位はオレフィン末端の置換基がアルキル基または無置換のときに起こるもので、このときケイ素アニオン中心はアリル基の C(γ) を攻撃している。これに対して、オレフィン末端にフェニル基を有する 2 級アリルアルコール誘導体 48 においては、分子内反応の位置選択性が変化し、シクロプロピルシラン 49 が単一のジアステレオマーとして得られた(スキーム 11)^{36,37)}。(Z)-48 を用いた場合にも、同一のジアステレオマー-49 が生成した。X 線結晶構造解析により、置換基の相対配置はシリル基を基準としてフェニル基およびメチル基がともにトランスに位置することを確認した。本反応では、シリルリチウム 50 のケイ素アニオン中心がオレフィンの C(β) を攻撃して付加する(シリルリチオ化

反応)。生成したオキサシラシクロブタン 51 のベンジルアニオン中心が C(α) を求核攻撃し、シクロブタン環が開環すると同時にシクロプロパン環が形成される。

モデル化合物 52 および 53 の分子軌道計算を行い、オレフィン末端の置換基の電子的効果を調べた(MP 2/6-31 G**//HF/3-21 G)。アルキル置換体 52 では最低空軌道(LUMO)の分子軌道係数は C(γ) の位置で最大となるのに対して、フェニル置換体 53 では C(β) の位置で係数が最大となった(図 11)。求核攻撃は LUMO の係数が最大の原子上で起こると期待されることから、これらの計算は実験における反応の位置選択性を裏付けた結果となった。

6.4 不斉転写反応への展開

[2,3]-Wittig 転位において基質に光学活性アリル化合物を用いると、アリル炭素の不斉が新しく生成する不斉炭素上へ転写される[1,3]-不斉転写が進行することが知られている³²⁾。シラ-Wittig 転位において同様の[1,3]-不斉転写が進行すれば、光学活性アリルアルコールから光学活性アリルシランを合成することができると期待した³⁸⁾。

光学活性 2 級アリルアルコール誘導体(S)-(E)-44 を用いて転位反応を行うと、光学活性アリルシラン(R)-(E)-45 が得られた(スキーム 12)³⁹⁾。一方、(S)-(Z)-44 からは(S)-(E)-45 が得られた。すなわち転写率 96-98% で[1,3]-不斉転写が進行したことになる。新たに生成する不斉炭素の立体化学は基質のオレフィン部分の幾何異性に依存し、S 体を用いた場合には、E 体からは R 体が、Z 体からは S 体が生成した。

この立体選択性発現の機構は以下のように考えられる

(スキーム 12)。(S)-(E)-44 から生成したシリルリチウム(S)-(E)-54 では、アリル位の立体反発を避けた(S)-(E)-54a がより安定な立体配座となる。この配座からオレフィンへの求核攻撃が進行すると(R)-(E)-45 が生成する。一方、立体反発の大きい(S)-(E)-54b からは(S)-(Z)-45 が生成することになるが、これは実験において確認されなかった。

Scheme 12 Chirality transfer during the [2,3]-sila-Wittig rearrangement and a plausible mechanism.

一方、シクロプロパン化反応において光学活性体(S)-(E)-48 を用いると、(1*R*, 2*S*, 3*S*)-49 が選択的に生成した(スキーム 13)^{39,40}。(S)-(Z)-48 を用いた場合にも、同一のエナンチオマーが得られた。すなわち基質の不斉は、新しく生成するシクロプロパン環上の3つの不斉炭素へと完全に転写され、不斉炭素の立体化学は基質のオレフィン部分の幾何異性には依存しないことがわかった。

反応機構は次のように考えられる(スキーム 13)。(S)-(E)-48 から生成したシリルリチウム(S)-(E)-50 はベンジルリチウム中間体 51a を与える。同様にして(S)-(Z)-48 からは(S)-(Z)-50 を経由して 51b が生成する。次の環化反応は、フェニル基とメシチル基の立体反発を避けた立体配座から、エーテル炭素上(求電子部位)の立体反転を伴って進行する。51a から(1*R*, 2*S*, 3*S*)体が生成する場合には、ベンジル炭素上(求核部位)の立体化学は反転するのに対して、51b から(1*R*, 2*S*, 3*S*)体が生成する場合には、ベンジル炭素上の立体化学は保持されなければならない⁴¹。ベンジル炭素上の立体配置は活性であり、容易にエピマー化することから、

51a または 51b のいずれか一方から、ベンジル位の立体反転または立体保持のいずれか一方で反応が進行すると考えるのが妥当であろう⁴²。残念ながらこの系で両者を区別することはできない。

Scheme 13 Chirality transfer during the cyclopropanation reaction and a plausible mechanism.

7. 官能性ケイ素化合物の効率的合成法

官能性ケイ素アニオン種は、求電子剤との反応において結合形成と同時に官能基を直接導入できる反応剤であり、官能性ケイ素化合物合成に新しい方法論を提供することができる。

(アミノ)フェニルシリルリチウム 7 はクロロシラン類と良好な収率でカップリング反応を行い、官能性ジシランを与えた(スキーム 14)¹¹。ケイ素上のアミノ基は塩化アセチルにより塩素へと変換できるので、この方法により、異なる官能基を有する非対称多官能性ジシランやケイ素-ゲルマニウム、スズ結合を有する官能性シリルメタル化合物を効率よく合成することができた。

ケイ素-ケイ素結合形成反応とケイ素上の官能基変換反応とを繰り返し行うことで、ケイ素鎖を伸ばしていくことが可能である⁴³。(アミノ)フェニルメチルシリルリチウム 13 と臭化イソプロピルマグネシウムとの混合試薬は、ケイ素-ケイ素結合の切断を併発することなくジクロロジシラン 55 と反応し、テトラシラン 56 を与えた。末端ケイ素上のアミノ基を塩素へと変換したのち、

Scheme 14 Preparation of functionalized disilanes, silylgermanes and silylstannanes.

7と臭化イソプロピルマグネシウムとの混合試薬を反応させることで、官能性ヘキサシラン 57 を得ることができた(スキーム 15)。

Scheme 15 Stepwise synthesis of the functionalized hexasilane.

8. 官能性ケイ素アニオン種の有機合成化学的利用： ヒドロキシアニオン等価体

ケイ素アニオン種と求電子剤との反応により形成されたケイ素-炭素結合を酸化的に切断すると、シリル基を水酸基へと変換することができる^{44,45)}。この場合、ケイ素アニオン種はヒドロキシアニオン等価体として機能したことになる。ケイ素-炭素結合を酸化的に切断するためには、ケイ素上にヘテロ原子官能基が必須である。従来用いられてきたフェニルメチルシリルアニオン 1 ($n=1, 2$) では、酸処理によりフェニル基をフッ素へと変換する必要があった⁴⁵⁾。このため、酸に活性な部位を有するアリルシランや β -ヒドロキシシランでは、シリル基

を水酸基へと効率良く変換することは困難であった。官能性ケイ素アニオン種を用いると、この問題を回避することができる^{46,47)}。シリル基上にはすでにヘテロ原子が結合しており、酸処理によるヘテロ原子の導入を必要としないからである。

(アミノ)シリルリチウム 7 とシアン化銅から調製した(アミノ)シリルクプラート 58 は、2-シクロヘキセニルカルバマート 59 との $\text{S}_{\text{N}}2'$ 置換反応より、アリルシラン 60 を与えた(スキーム 16)。このときカルバマート基に対して *syn* 選択的にシリル基が導入された。これをフッ化カリウム存在下、過酸化水素で酸化すると、アリルアルコール 61 が得られた。

ジエンモノエポキシドの開環反応において、シリルリチウム化合物とシリルクプラート化合物とを使い分けることにより、2つの異なるアルコールを作り分けることができた(スキーム 16)。シリルリチウム 7 とエポキシド 62 との反応は $\text{S}_{\text{N}}2$ 選択的に進行し、アリルシラン部位と β -ヒドロキシシラン部位を持つ生成物 63 を与えた。これを酸化することによりトランス-1, 2-ジオール 64 が得られた。これに対して、シリルクプラート 58 と 62 との反応は $\text{S}_{\text{N}}2'$ 選択的に進行し、アリルシラン部位を含んだ δ -ヒドロキシシラン 65 を与えた。これを酸化することでトランス-1, 4-ジオール 66 を得た。このように(アミノ)シリルアニオン種が優れたヒドロキシアニオン等価体であることを明らかにした。

Scheme 16 Aminosilyl anion as a hydroxy anion equivalent.

おわりに

本研究を通じて、窒素、酸素、硫黄官能基を有するケ

イ素アニオン種の合成に成功し、その反応様式を明らかにすることができた。官能性ケイ素アニオン種は、常に α -脱離によってシリレンを生成する不安定種ではなく、その安定性と分解過程は官能基の種類によって大きく異なった。(アミノ)シリルリチウム化合物は、予想以上に安定なアニオン種であり、官能性ケイ素アニオン種の合成試薬としての有用性を大きく広げた。(アルコキシ)シリルリチウム化合物は求核性と同時に求電子性を有する活性種、シリレノイド、であり、その分解は自己縮合反応によるものであった。これに対して、(アリールチオ)シリルリチウム化合物は、リチウムチオラートの α -脱離によりシリレンを発生した。また、酸素(または窒素)原子上にアリル基を有する化合物では、オレフィンとの分子内反応が優先し、シラ-Wittig 転位またはシクロプロパン化反応が進行した。

このようにして、官能性カルボアニオンの化学に対応する官能性ケイ素アニオン種の化学の一端を切り拓くことができたと考えている。無論、明らかできたのは一部分であり、多くの課題が残されている。1990年代半ばから、他の研究グループからも官能性ケイ素アニオン種の例が報告がされ始め、この分野は急速な進展をみせている⁴⁸⁾。今後のさらなる展開が大いに期待される。

謝 辞 本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金の援助によって行われたものであり、感謝いたします。

本研究は文献に記載した学生諸君の努力の賜物であります。初期の研究は、京都大学大学院工学研究科・伊藤嘉彦教授の指導の下、行われたものであります。また、分子軌道計算による自己縮合反応の反応機構の解明は、京都大学大学院工学研究科・中辻博教授、波田雅彦助教授との共同研究であります。一部のX線結晶構造解析については理学電機(株)城始勇博士にご尽力いただきました。これらの方々に改めて深く感謝いたします。

(2001年5月7日)

文 献

- 官能性カルボアニオンの総説: (a) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.*, **26**, 1 (1979); (b) P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 552 (1996); α -(アルコキシ)カルボアニオンの例: (c) J. S. Sawyer, A. Kucerovy, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 842 (1988); (d) A. Deiters, D. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 546 (1999); α -(アミノ)カルボアニオンの例: (e) I. Coldham, R. Hufton, D. J. Snowden, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5322 (1996); (f) C. Bruhn, F. Becke, D. Steinborn, *Organometallics*, **17**, 2124 (1998); α -(クロロ)カルボアニオンの例: (g) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta*, **66**, 308 (1983); (h) A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1518 (1996); (i) R. W. Hoffmann, P. G. Nell, *ibid.*, **38**, 338 (1999)
- ケイ素アニオン種の総説: (a) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.*, **38**, 1 (1995); (b) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **145**, 75 (1995); (c) J. Belzner, U. Dehnert, "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", ed. by Z. Rappoport, Y. Apeloig, John-Wiley & Sons, Chichester, 1998, Vol. 2, p 779
- 本論文では「ケイ素アニオン種」という用語を、対カチオンとしてリチウムまたは他のアルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、亜鉛を有する有機ケイ素金属化合物の総称として用いた。
- J. Dickhaut, B. Giese, *Org. Synth.*, **70**, 164 (1991); and references therein
- (a) S. Nozakura, S. Konotsune, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 322 (1956); (b) R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 94 (1971); (c) C. S. Li, D. F. Ehler, R. A. Benkeser, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 6, 747 (1988); (d) K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7012 (1969)
- H. Watanabe, K. Higuchi, Y. Goto, T. Muraoka, J. Inose, M. Kageyama, Y. Iizuka, M. Nozaki, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, **218**, 27 (1981); and references therein
- P. P. Gasper, R. West, "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", ed. by Z. Rappoport, Y. Apeloig, John-Wiley & Sons, Chichester, 1998, Vol. 2, p 2463
- 筆者らの成果をまとめたものとして: (a) A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 945 (1997); (b) K. Tamao, A. Kawachi, M. Asahara, A. Toshimitsu, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 393 (1999)
- E. Colvin, "Silicon in Organic Synthesis", Butterworths, London, 1981, p 314
- B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.*, **54**, 4975 (1989)
- K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3989 (1992)
- K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics*, **12**, 580 (1993)
- A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics*, **15**, 4653 (1996)
- A. Kawachi, K. Tamao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 818 (1995)
- カルベノイドの総説: (a) G. Köbrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 473 (1972); (b) G. Maercker, *ibid.*, **32**, 1023 (1993); (c) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, "Lithium Chemistry", ed. by A.-M. Space, P. V. R. Schleyer, John-Wiley & Sons, New York, 1995, p 195; (d) M. Braun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 430 (1998)
- (a) T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, **191**, 347 (1980); (b) R. West, *ibid.*, **300**, 327 (1986); (c) P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrusciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1355 (1988); (d) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *ibid.*, **30**, 902 (1991); (e) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulaire, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. J. Tan, *J. Organomet. Chem.*, **466**, 55 (1994)
- カルベノイドの化学では、このような分極化は "metal-assisted ionization" と呼ばれている: M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.*, **58**, 546 (1993)
- カルベノイドの反応性における溶媒効果について: G. Wittig, E. Stahnnecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **605**, 69 (1957)
- Y. Tanaka, M. Hada, A. Kawachi, K. Tamao, H. Nakatsuji, *Organometallics*, **17**, 4573 (1998)
- すべての分子は HF レベルで構造最適化を行い、その構造におけるエネルギーを MP2 レベルで比較した。
- K. Tamao, A. Kawachi, *Organometallics*, **14**, 3108 (1995)
- 河内敦, 南本天, 玉尾皓平, 日本化学会第 78 春季年会講演予稿集 2 E 2 43 (2000)
- 河内敦, 玉尾皓平, 日本化学会第 78 春季年会講演予稿集 2 E 2 44 (2000)
- 河内敦, 大石洋平, 玉尾皓平, 日本化学会第 79 春季年会講演予稿集 3 B 4 15 (2001)
- 炭素-硫黄結合の還元的切断による有機リチウム化合物の合成

- 例: T. Cohen, J. P. Sherbine, J. R. Matz, R. R. Hutchins, B. M. McHenry, P. R. Willey, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3245 (1984)
- 26) 水銀-リチウム交換反応によるシリルリチウム化合物の合成例: A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4195 (1995)
- 27) A. Kawachi, T. Minamimoto, K. Tamao, 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2000, December 14-19, 2000, Honolulu, Hawaii, USA
- 28) A. Kawachi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1919 (2000)
- 29) (a) E. Buncel, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, U. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 303 (1985); (b) U. Edlund, T. Lejon, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *ibid.*, **107**, 6408 (1985); (c) U. Edlund, T. Lejon, P. Pyrkko, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *ibid.*, **109**, 5982 (1987)
- 30) シリルリチウム化合物の結晶構造: P. Pauer, P. P. Power, "Lithium Chemistry", ed. by A.-M. Space, P. v. R. Schleyer, John-Wiley & Sons, New York, 1995, p 295
- 31) A. H. Bent, *J. Chem. Educ.*, **37**, 616 (1960); (b) *idem*, *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961)
- 32) [2, 3]-Wittig 転位の総説: (a) J. A. Marshall, "Comprehensive Synthesis", ed. by B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden, Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol. 3, p 975; (b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 563 (1979); (c) T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.*, **86**, 885 (1986); (d) *idem*, *Org. React.*, **46**, 105 (1994)
- 33) アザ-Wittig 転位の例: (a) T. Durst, R. V. D. Elzen, M. LeBelle, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9261 (1972); (b) C. Broka, T. Shen, *ibid.*, **111**, 2981 (1989); (c) I. Coldham, A. J. Collis, R. J. Mould, R. E. Rathmell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1995**, 2739; (d) R. E. Gawley, Q. Zhang, S. Campagna, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11817 (1995); (e) J. Åhman, T. Jarevång, P. Somfai, *J. Org. Chem.*, **61**, 8148 (1996); (f) J. C. Anderson, A. Flaherty, M. E. Swarbrick, *ibid.*, **65**, 9152 (2000)
- 34) (a) A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3214 (1974); (b) R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **16**, 1 (1977)
- 35) A. Kawachi, N. Doi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 233 (1997)
- 36) A. Kawachi, H. Maeda, K. Tamao, *Chem. Lett.*, **2000**, 1216
- 37) シクロプロパン合成の総説: J. Salaün, *Chem. Rev.*, **89**, 1247 (1989)
- 38) 光学活性アリルアルコールからの光学活性アリルシランの合成: M. Sugimoto, A. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3061 (1996)
- 39) A. Kawachi, H. Maeda, H. Nakamura, N. Doi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3143 (2001)
- 40) 有機リチウム化合物の分子内環化反応による光学活性シクロプロパン化合物の合成: (a) A. Krief, M. Hobe, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6527 and 6529 (1992); (b) D. Hoppe, M. Paetow, F. Hintze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 394 (1993); (c) S. Norsikian, I. Marek, S. Klein, J. F. Poisson, J. F. Normant, *Chem. Eur. J.*, **5**, 2055 (1999)
- 41) ベンジルリチウムのアニオン炭素上の立体化学について: (a) M. J. Woltering, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1764 (1997); (b) D. Hoppe, M. J. Woltering, M. Oestreich, R. Fröhlich, *Helv. Chim. Acta*, **82**, 1860 (1999); (c) K. Tomooka, N. Komine, T. Sasaki, H. Shimizu, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9715 (1998)

- 42) (a) 友岡克彦, 五十嵐達也, 小峰伸之, 中井武, 有合化, **53**, 18 (1995); (b) A. Carstens, D. Hoppe, *Tetrahedron*, **50**, 6097 (1994); (c) N. C. Faibish, Y. S. Park, S. Lee, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11561 (1997)
- 43) A. Kawachi, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.*, **601**, 259 (2000)
- 44) (a) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *Organometallics*, **2**, 1694 (1983); (b) 玉尾皓平, 有合化, **46**, 861 (1988); (c) K. Tamao, N. Ishida, Y. Ito, M. Kumada, *Org. Synth.*, **69**, 96 (1990); (d) K. Tamao, *Adv. Silicon Chem.*, **3**, 1 (1996)
- 45) (a) R. A. N. C. Crump, I. Fleming, J. H. M. Hill, D. Parker, N. L. Reddy, D. Waterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 3277; (b) I. Fleming, *Chemtracts, Org. Chem.*, **9**, 1 (1996)
- 46) K. Tamao, A. Kawachi, Y. Tanaka, H. Ohtani, Y. Ito, *Tetrahedron*, **52**, 5765 (1996)
- 47) Fleming らおよび Taber らはこの問題を別の方法で回避している: (a) I. Fleming, S. B. D. Winter, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7287 (1993); (b) D. F. Taber, L. Yet, R. S. Bhamidipati, *ibid.*, **36**, 351 (1995)
- 48) 官能基を有するシリルリチウム化合物の例: (ホスフィノ)シリルリチウム: (a) M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 858 (1996); (b) N. Tokito, K. Hatano, T. Sadahiro, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1999**, 931; カルボニル基を有するシリルリチウム: (c) J. Ohshita, Y. Masaoka, S. Masaoka, H. Hasebe, M. Ishikawa, A. Tachibana, T. Yano, T. Yamabe, *Organometallics*, **15**, 3136 (1996); (d) J. Ohshita, Y. Tokunaga, H. Sakurai, A. Kunai, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6080 (1999); アンモニウムシラリド: (e) K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, A. Toshimitsu, *J. Organomet. Chem.*, **600**, 118 (2000); (f) K. Tamao, T. Saeki, S. Feng, A. Kawachi, A. Toshimitsu, *Chem. Lett.*, **2000**, 660

PROFILE

河内 敦 京都大学化学研究所・助手
 [経歴] 1992 年京都大学大学院工学研究科合成化学専攻修士課程修了, 1993 年より現職, 1997-98 年ドイツ・Alexander von Humboldt 財団博士研究員 (Marburg 大学, Gernot Boche 教授), 2000 年ケイ素化学協会奨励賞, 2001 年日本化学会進歩賞。[専門] 有機金属化学, 有機合成化学。[連絡先] XXXXXXXXXX e-mail: XXXXXXXXXX

玉尾皓平 京都大学化学研究所・教授
 [経歴] 1970 年京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士課程修了, 1970 年京都大学工学部助手, 1984 年同助教授, 1993 年より現職, 現在化学研究所長, 1999 年日本化学会賞。[専門] 有機合成化学, 有機金属化学