

[研究成果]

安定シラケテンイミンの合成と構造

岩本武明、阿部剛、甲千寿子、吉良満夫
 理学研究科附属巨大分子解析研究センター、理学研究科化学専攻

含ケイ素累積二重結合化合物であるシラケテンイミン($R_2Si=C=NR'$)を安定に合成し、これまでに知られている誘導体とは異なり、これらがケイ素-炭素-窒素間に連続した二重結合を持つアレン型構造をとることを明らかにした。また、シラケテンイミン骨格の構造が二重結合上の置換基に大きく依存することを、モデル化合物の理論計算で明らかにした。

はじめに

炭素-炭素多重結合を構成要素とする有機 π 電子系化合物は多様な骨格構造をもつ多数の分子が知られており、導電性材料や発光材料など機能性有機材料として各方面で応用されている。近年、炭素と同じ14族元素であるケイ素やゲルマニウムなど、高周期14族元素を多重結合に含む化合物が安定に合成されるようになった。これらの化合物は炭素を主構成要素とする有機 π 電子系化合物には見られない特異な構造と性質を持つことが明らかにされつつある。そのため、これらは新しい物性を示す π 電子系化合物として期待され、様々な構造をもつ新化合物の合成が精力的に進められている。

炭素-炭素-窒素間に連続した二重結合をもつ化合物であるケテンイミン($R_2C=C=NR'$)は、含窒素複素環化合物への有用な合成中間体である。このケテンイミンは末端の置換基の種類に依存して、2つの連続した二重結合(累積二重結合)をもつアレン型構造($R_2C=C=NR'$)や、炭素-炭素単結合と炭素-窒素三重結合を持ち、電荷が分離した双性イオン型構造($R_2C^--C\equiv N^+R'$)をとる、構造上興味深い化合物である¹。近年、このケテンイミンの末端炭素を高周期14族元素であるスズや鉛に置き換えた化合物が合成されているが、いずれもアレン型構造や双性イオン型構造ではなく、二価化合物(メタリレン)にイソシアニドが配位した錯体として記述されるものである(チャート1、 $E = Sn, Pb$)²。また、末端炭素をケイ素に置換したシラケテンイミン($R_2Si=C=NR'$)については、時任らにより**1a-1c**が合成されているが、これらも各種スペクトルよりシリレン-イソシアニド錯体型構造であると結論されている(チャート2)³。本研究では、新規ジアルキルシラケテンイミン**2a**および**2b**を合成し、これらがケイ素-炭素、炭素-窒素間に二重結合性を示すアレン型構造をとることを明らかにした。さらに、モデル化合物の理論計算から、ケテンイミンと同様にしてシラケテンイミンの安定構造が置換基に大きく依存することを見出した⁴。

チャート1

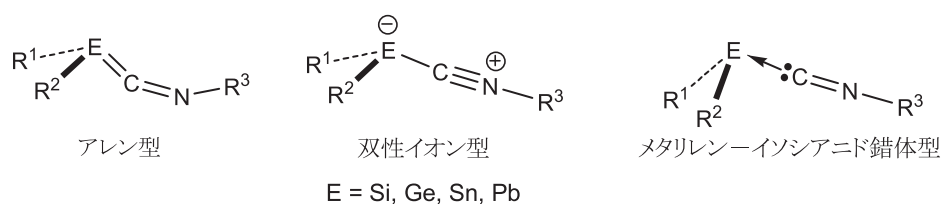
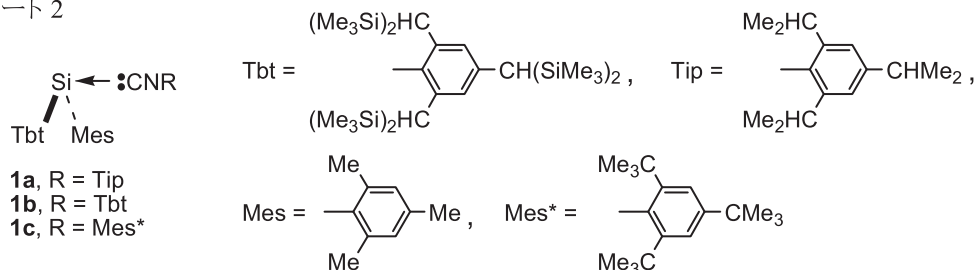
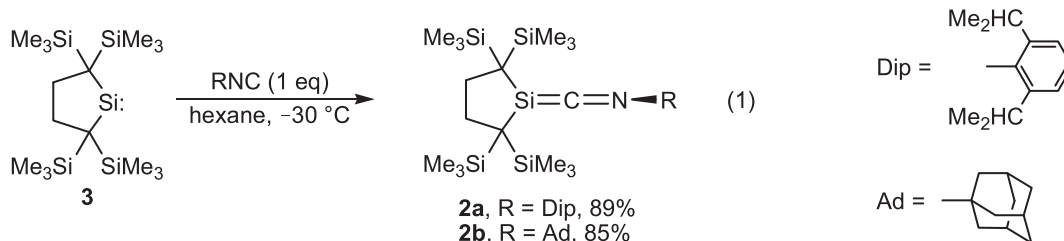


チャート2



安定シラケテンイミンの合成

シラケテンイミン **2a** および **2b** は先に我々が合成した安定ケイ素二価化合物シリレン **3**⁵ に対して対応するイソシアニド RNC(1 当量)を付加させることで合成した(式 1)。これらのシラケテンイミンは窒素上の置換基 R により色が異なり、**2a** は青色結晶、**2b** は赤色結晶として得られた。



安定シラケテンイミンの構造

X線結晶構造解析で得られた **2a** および **2b** の分子構造を図 1 に、主な構造パラメータを表 1 に示す。シラケテンイミン **2a** および **2b** の Si-C 間距離は、それぞれ 1.794(3) および 1.782(2) Å であり、典型的な Si-C 単結合間距離(1.86 Å)よりも顕著に短く、典型的な Si=C 二重結合間距離(1.693-1.764 Å)⁶ に近いものであった。一方、C-N 間距離は 1.203(3) (**2a**) および 1.210(3) Å (**2b**) であり、典型的なイソシアニドの CN 間距離(1.16 Å)⁷ よりも伸長していた。また C-N-C 角は 146.3(3)° (**2a**) および 130.69(18)° (**2b**) であり、どちらも 180° から著しく狭くなっており、窒素原子は双性イオン型構造に特徴的な sp 混成よりもアレン型構造に特徴的な sp² 混成に近くなっていた。これらの **2a** および **2b** の構造上の特徴は、これらがアレン型構造に近いことを示している。

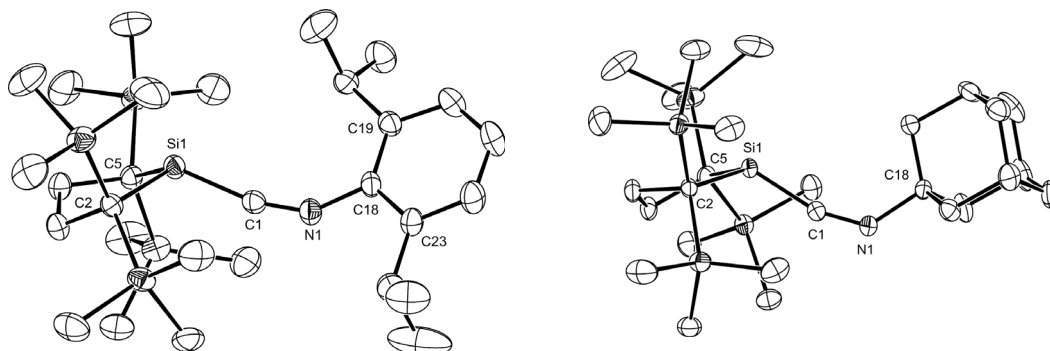


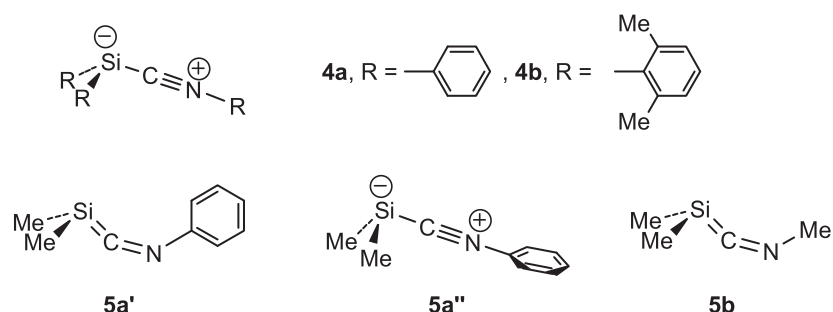
図 1. X線結晶構造解析で決定したシラケテンイミンの **2a**(左)および **2b**(右)の分子構造。

表 1. シラケテンイミン **2a**, **2b**, および関連化合物の構造パラメータと化学シフト

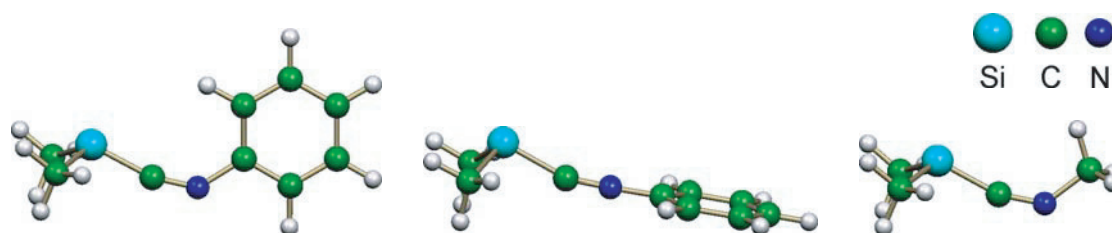
化合物	原子間距離/Å		結合角/deg		化学シフト	
	Si-C	C-N	Si-C-N	C-N-C	δ_{Si}	δ_{C}
2a (exp.) ^a	1.794(3)	1.203(3)	164.7(2)	146.3(3)	+15.9 ^b	+214.6 ^b
2b (exp.) ^a	1.782(2)	1.210(3)	163.08(17)	130.69(19)	+23.9 ^b	+221.3 ^b
4a (calc.) ^c	1.882	1.180	163.4	180.0	-	-
4b (calc.) ^c	1.867	1.184	159.4	175.0	-	-
5a' (calc.) ^d	1.808	1.214	164.5	135.3	+3.1 ^e	+233.6 ^e
5a'' (calc.) ^d	1.877	1.184	162.0	178.2	-26.8 ^e	+186.4 ^e
5b (calc.) ^d	1.809	1.210	162.6	131.4	+6.4 ^e	+230.2 ^e

a. 構造は X 線構造解析で決定した。 b. δ_{Si} および δ_{C} 値は toluene-*d*₈ 中で測定した。 c. B3LYP/6-31G(d) レベル。文献 3。 d. B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで構造最適化した。 e. δ_{Si} および δ_{C} 値は GIAO/B3LYP/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで計算した。

チャート3



これらのシラケテンイミン **2a** および **2b** の構造上の特徴は、これまで報告されている芳香族置換基を持つ **1a-1c** (チャート2) のものと顕著に異なっていた。シラケテンイミン **1a-1c** の X 線構造解析は行われていないが、理論計算によりシリレンーイソシアニド錯体であると結論されている。すなわち、芳香族基で置換されたモデル化合物 **4a** および **4b**³ (チャート3) の Si-C 結合距離は、それぞれ 1.882 および 1.867 Å であり (B3LYP/6-31G(d) レベル)、これらは **2a** および **2b** のものに比べてかなり長い。さらに C-N-C 骨格は直線に近く、その C-N-C 角は 180.0° (**4a**) および 175.0° (**4b**) であった。これらに対して、**2b** のモデル化合物である、**5b** の B3LYP/6-31+G(d) レベルの DFT 計算では **2b** のアレン型構造をよく再現し、**5b** の最適化構造の構造パラメータは **2b** のものに近かった (表1 および図2右)。興味深いことに、シラケテンイミンの窒素上が芳香族置換基の **2a** のモデル化合物 **5a** では、Si-C-N 骨格に対してフェニル基の向きの異なる2つの **5a'** および **5a''** が安定構造として求められた。**5a'** は **5a''** に比べてわずか 0.7 kcal mol⁻¹ だけ安定であるが、これらの構造上の特徴は顕著に異なっていた。すなわち、**5a'** は **2a** の構造に類似したアレン型構造であるに対して、**5a''** は双性イオン型構造であった (図2左と中央)。X 線構造解析で得られた **2a** の芳香環平面は Si=C=N 平面に対して 35° ねじれており、Si=C=N 骨格周りの構造上の特徴は **5a'** のものによく一致している。以上の結果からシラケテンイミンの結合の特徴は鋭敏に置換基の影響を受けると結論される。すなわち、シラケテンイミンのケイ素上および窒素上の置換基が芳香族基の場合には双性イオン型であるのに対して、置換基がすべてアルキル基の場合にはアレン型である。そして、ケイ素上がアルキル基、窒素上が芳香族基の場合には芳香環の回転配座に依存してアレン型あるいは双性イオン型になる。以上の傾向は、シラケテンイミンのケイ素上の負電荷および窒素上の正電荷が安定化されるような置換基が導入されると、より双性イオン型構造が安定化されるものと理解できる。Wentrup らにより、ケテンイミン系の置換基効果が議論されているが¹、それと類似の置換基効果がシラケテンイミンでも見られることが明らかになった。

図2. DFT 計算により求められたモデル化合物 **5a'** (左)、**5a''** (中央)、および **5b** (右) の分子構造。

シラケテンイミン **2a** および **2b** が溶液中でもアレン型構造を持つことは、核磁気共鳴(NMR)スペクトルの化学シフトから明らかになった。核磁気共鳴は核スピンをもつ原子核を含んだ物質を磁場の中におき、これに共鳴条件を満足する周波数のラジオ波を加えたときにおこる共鳴現象である。共鳴周波数のずれを示す化学シフトは測定される核の結合状態に応じてある特定の範囲の

値を示すため、分子構造の決定に用いられる。最近は、計算機の性能が向上し、この化学シフトを非経験的に ± 20 ppm程度の精度で再現できるようになり、化学シフトの計算は分子の構造決定に重要なツールとなりつつある。シラケテンイミン **2a** および **2b** の Si=C=N 骨格の ^{29}Si 核の化学シフト δ_{Si} はそれぞれ+15.9 および+23.9 であり、**1a-1c** のもの(-48 から-58)に比べると低磁場に観測された。一方、**2a** および **2b** の ^{13}C 核の化学シフト δ_{C} はそれぞれ+214.6 および+221.3 であり、**1a-1c** のものに比べて低磁場側に観測された。この **2a** および **2b** の δ_{Si} および δ_{C} は、双性イオン型構造を持つモデル化合物 **5a'** の計算値(δ_{Si} -26.8, δ_{C} +186.4)とは顕著に異なっているのに対して、アレン型構造を持つモデル化合物 **5a''** (δ_{Si} +3.1, δ_{C} +233.6) および **5b** (δ_{Si} +6.4, δ_{C} +230.2)によりよく再現され、**2a** および **2b** が溶液中でもアレン型構造を持つことが支持される。

安定シラケテンイミンの紫外可視吸収スペクトル

紫外可視吸収スペクトルは、化合物の光物性を理解するための基礎的なスペクトルの一つであり、化合物を材料として応用する際にも重要である。シラケテンイミン **2a** および **2b** は2つの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収帯を示した(図3、 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ): **2a**, 647 (156), 374 (6.57×10^3); **2b**, 465 (109), 346 (5.65×10^3)). モデル化合物 **5a'** および **5b** の TD-DFT 計算より、**2a** および **2b** の吸収帯は長波長側からそれぞれ $\pi(\text{Si}=\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ および $\pi(\text{Si}=\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{C})$ 遷移による吸収帯と帰属される。また、窒素上に芳香族置換基を持つ **2a** の $\pi(\text{Si}=\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ 遷移による吸収帯の顕著な長波長シフトは、 $\pi^*(\text{C}=\text{N}) - \pi^*(\text{aryl})$ 共役による顕著な $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ 軌道準位の低下によるものと考えられる(図4)。これらはアレン型構造をもつシラケテンイミンの紫外可視吸収スペクトル(電子スペクトル)を観測し、その性質を詳細に解析した初めての例となる。

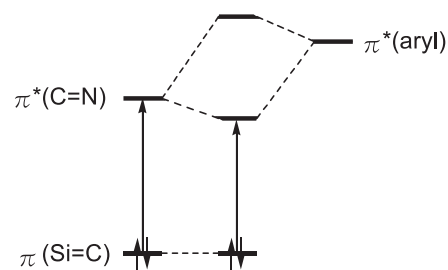
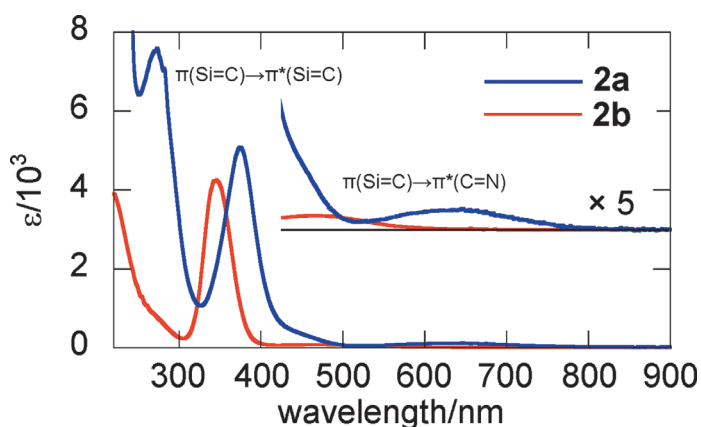


図4. $\pi^*(\text{C}=\text{N}) - \pi^*(\text{aryl})$ 共役による $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ 準位の低下.

図3. 化合物 **2a** および **2b** の紫外可視吸収スペクトル.

結論

シラケテンイミン **2a** および **2b** を合成し、X線結晶構造解析およびNMRスペクトルより、これらがアレン型構造を持つことを明らかにした。また、モデル化合物の理論計算により、シラケテンイミンの構造が置換基に依存して、アレン型あるいは双性イオン型になることを明らかにした。これらはケテンイミンのケイ素類縁体の構造が置換基に顕著に依存することを明らかにした初めての例である。また、アレン型構造をもつシラケテンイミンの紫外可視吸収スペクトルの詳細な帰属を行った。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金(No. 16205007 および 17002005)の支援により遂行されたものである。本研究で用いた理論計算の一部は、東北大学サイバーサイエンスセンターの並列コンピュータ上の Gaussian 03 を利用した。

参考文献

- [1] (a) Wolf, R.; Wong, M. W.; Kennard, C. H. L.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6789. (b) Finnerty, J.; Mitschke, U.; Wentrup, C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1084.
- [2] (a) Grützmacher, H.; Freitag, S.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437. (b) Klinkhammer, K. W. In *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds Vol. 2*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; John Wiley & Sons, Chichester, 2002, Chapter 4.
- [3] (a) Takeda, N.; Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1456. (b) Takeda, N.; Kajiwara, T.; Suzuki, H.; Okazaki, R.; Tokitoh, N. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3530.
- [4] Abe, T.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4228.
- [5] Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- [6] Müller, T.; Ziche, W.; Auner, N. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; John Wiley & Sons, Chichester, 1998, Chapter 16.
- [7] (a) Fernandes, M. A.; Layh, M.; Omondi, B. *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, o384. (b) Mathieson, T.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1196.