イミノホスホナミド配位子により安定化された二配位シリリウミ リデンの合成と反応性

(埼玉大院理工 1 · 理化学研究所 2) 〇風間 勇悟 1 · 中谷 一貴 1 · 石井 昭彦 1 · 橋爪 大輔 2 · 中田 憲男 1

Synthesis and Reactivities of Two-coordinated Silyliumylidene Stabilized by an Iminophosphonamide Ligand (¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²RIKEN) OYugo Kazama, ¹ Kazuki Nakaya, ¹ Akihiko Ishii, ¹ Daisuke Hashizume, ² Norio Nakata ¹

Silyliumylidenes are expected to have ambiphilic character of high Lewis acidity and basicity due to the silicon atom having a lone pair of electrons and two vacant p-orbitals. Although many examples of silyliumylidenes stabilized by appropriate ligands or Lewis base coordination have been reported in recent years, the synthesis and reactivities of two-coordinated silyliumylidenes are quite limited. Meanwhile, we have successfully synthesized chlorosilylenes (1) supported by an iminophosphonamide ligand, which shows strong electron donating property. In this presentation, we report the synthesis of two-coordinated silyliumylidene (2^+) by a chloride abstraction reaction of 1. We also describe some reactivities of 2^+ towards small molecules and transition metal complexes.

Keywords: Silylene; Silyliumylidene; Iminophosphonamide; Complexation

カチオン性のケイ素二価化学種であるシリリウミリデンは、ケイ素原子上の二つの空の軌道による高い Lewis 酸性と、一つの孤立電子対による Lewis 塩基性のアンビフィリックな性質を示すことが期待される。シリリウミリデンは不安定な化学種であり、適切な配位子や Lewis 塩基の配位による安定化を受け合成される。近年、多くのシリリウミリデンの例が報告されているが、二配位のシリリウミリデンの例やその反応性に関する報告は限られている。当研究室では、強い電子供与性配位子であるイミノホスホナミド配位子により安定化されたクロロシリレン 1 の合成に成功しており、その高い σ ドナー性に起因する特異な反応性を見出している 1 。本研究では、1 の塩素引き抜き反応から対応する二配位シリリウミリデン 2 を合成した。また、合成したシリリウミリデンの小分子や遷移金属錯体に対する反応性についても検討したので併せて報告する。

1) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 4055.