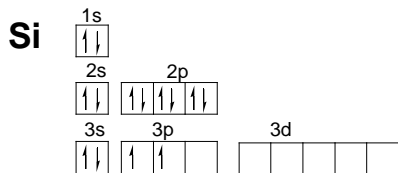


Properties of Organosilicon Compounds¹⁻⁴⁾



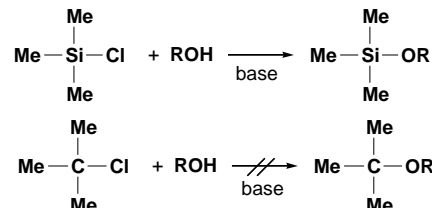
Bond strength and Bond lengths

Bond	Bond Dissociation Energy (kcal/mol)	Bond Length (Å)
C-H	100	1.09
Si-H	81 (x 0.81)	1.48 (x 1.36)
C-C	80	1.54
Si-C	76 (x 0.95)	1.89 (x 1.23)
C-O	81	1.41
Si-O	127 (x 1.57)	1.63 (x 1.16)
C-F	108	1.39
Si-F	193 (x 1.39)	1.60 (x 1.15)

ケイ素は炭素に比べて、酸素とハロゲンと強い結合を作り、炭素と水素との結合は弱い。

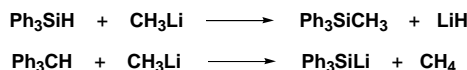
Si-F 結合は、単結合としては最も強いものの一つで、ケイ素と他の元素との結合は非常に弱く有機合成においては重要ではない。

ケイ素と他の原子との結合距離は対応する炭素の結合距離に比べてかなり長い (1.15-1.35 倍)。



R₃Si 基の電子的な効果

Inductive Effects



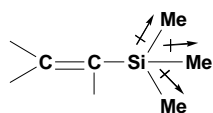
R₃Si は全体として電子供与基として働く

Pauling Electronegativities	
Si	1.8
H	2.1
C	2.5
O	3.5
F	4.0

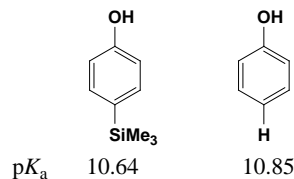
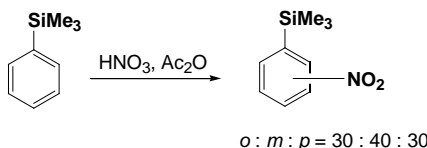
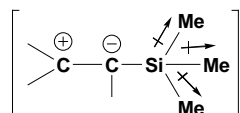
	pK _a		pK _a
Me ₃ Si-CH ₂ NH ₂	10.96	Me ₃ Si-CH ₂ COOH	5.22
Me ₃ C-CH ₂ NH ₂	10.21	Me ₃ C-CH ₂ COOH	5.00

Field Effects

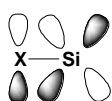
R₃Si の dipole moment の、隣接した π-システムに対する影響



C と Si の電気陰性度の違いにより、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 全体として電子吸引基として働く



pπ-dπ Bonding



p - d Bonding により説明されている実験結果

- Si-O 結合および Si-X (X = halogen) 結合の異常な短さ
- R₃SiNR₂ の塩基性の減少と、R₃SiOH の酸性の増加 (対応する炭素化合物に比べて)

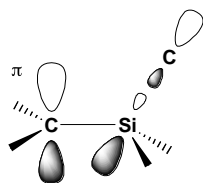
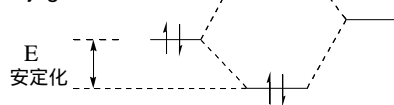
(Me₃Si)₂NH: pK_a = 25.8 (THF); (Me₂CH)₂NH: pK_a = 35.7 (THF)

	pK _a
Ph ₃ COH	16.97
Ph ₃ SiOH	16.57

5 つの 3d 軌道の対称性のため、pπ-dπ の軌道の重なり具合は Si-X の結合の回りの回転に関係なく一定。

Hyperconjugation

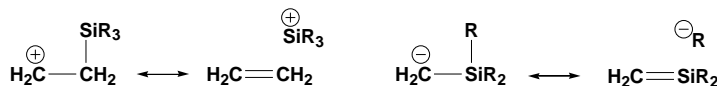
σ-π conjugation



σ* と π 軌道のエネルギーが近接し、同じ軌道の対称性を持つ場合。

hyperconjugation の強度は、軌道間のエネルギー差と軌道係数の大きさに依存する。

Si-C の HOMO は C-C や C-H に比べて高い。

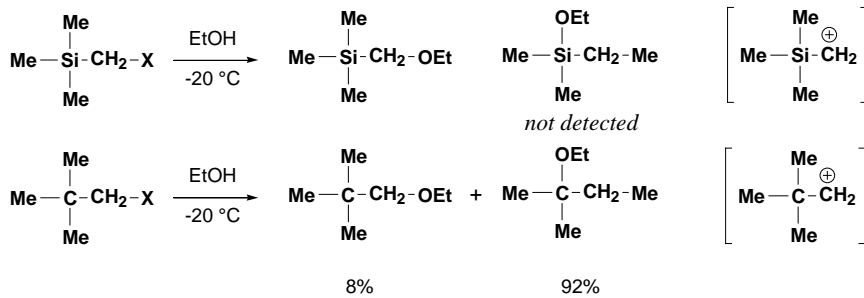
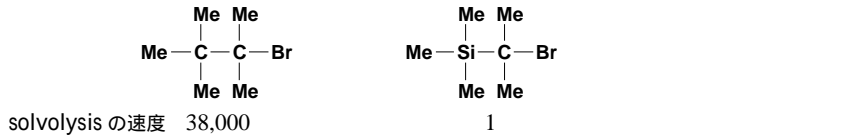


hyperconjugation は pπ-dπ bonding と異なり、軌道間の角度に影響を受け、直交しているときは 0 になる。

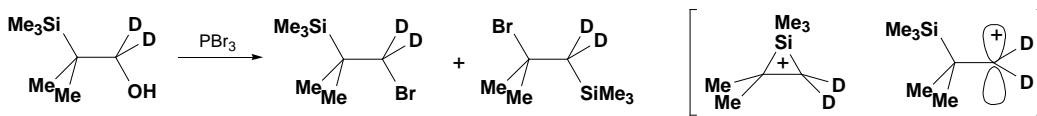
Carbocation に対する R₃Si 基の効果

α-carbocation に対する効果

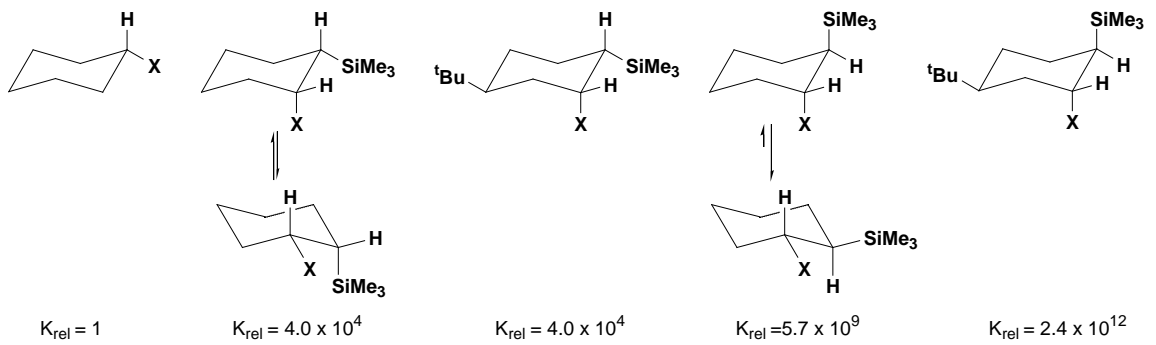
安定化効果はないか,あるいは不安定化する



β-carbocation に対する効果



Lambert^{5,6} Solvolysis in 97% aqueous CF₃CH₂OH (S_N1)

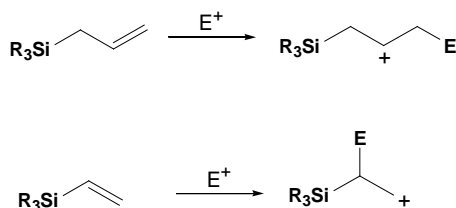
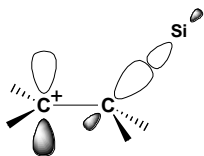


hyperconjugation による加速: 10¹⁰; inductive effect による加速: 10²

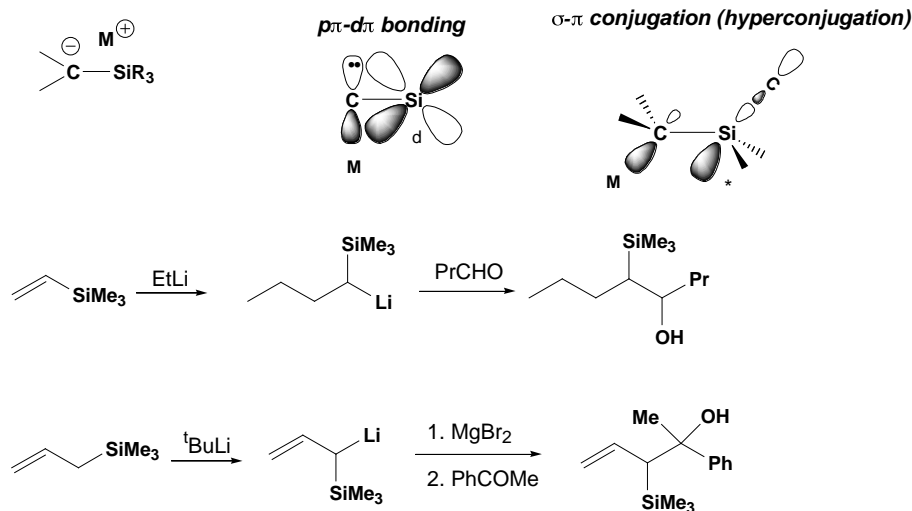
Calculated Stabilization Energy (kcal/mol)⁷

CH_3^+	0	CH_2CH^+	0
	34.0		9.1
	17.8		22.9
	46.4		29.5
	72.0		42.8

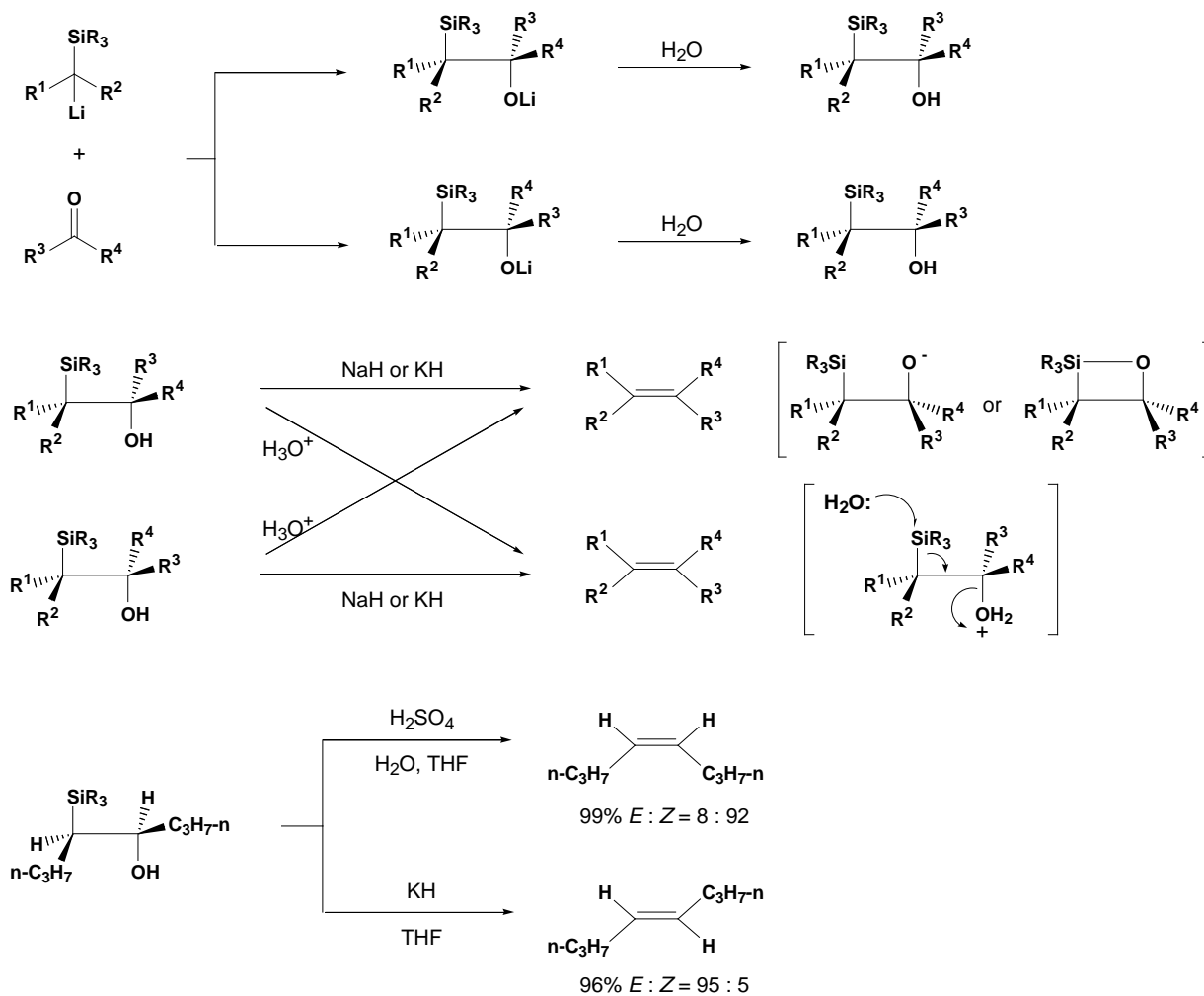
σ-π overlap



α -carbanion に対する R_3Si 基の効果



Peterson Reaction⁸⁾

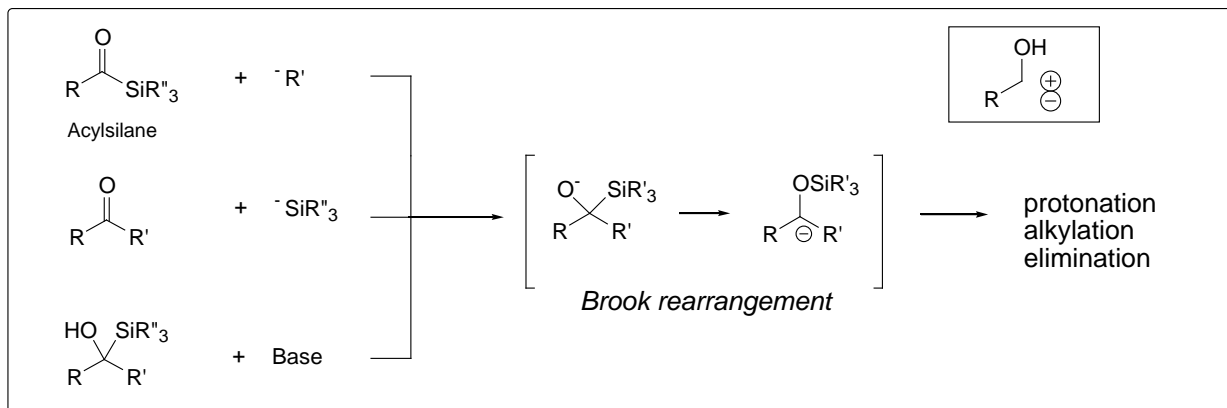


References

1. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Patai, S., Rappoport, Z. Eds, John Wiley & Sons, 1989, Part 1, Part 2.
2. Weber, W.P., *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1983.
3. Colvin, E. W., *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981.
4. Thomas, S.E. *Organic Synthesis: The Roles of Boron and Silicon*, Oxford Press, Oxford, 1991.
5. Lambert, J.B., Finzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2020.
6. Lambert, J.B. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677.
7. Wieschke, S.W., Chandrasekhar, J., Jorgensen, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1436.
8. Ager, D. *J. Org. React.* **38**, 1-223

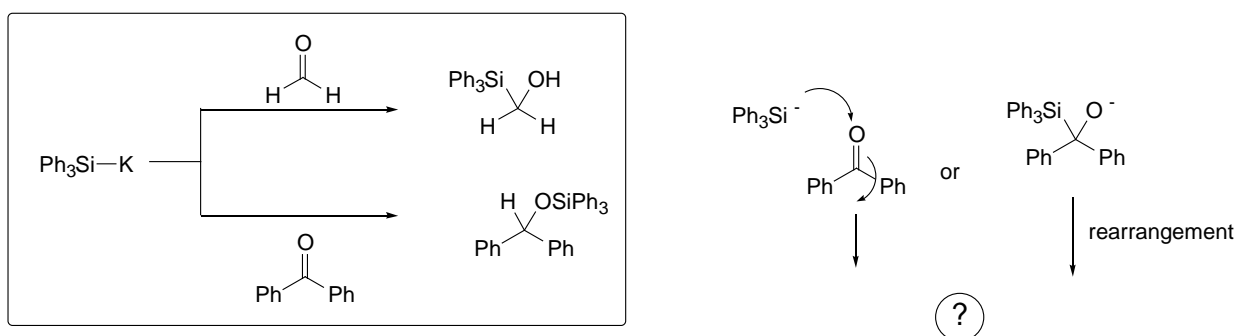
Brook 転位を利用した合成反応

Brook rearrangement¹

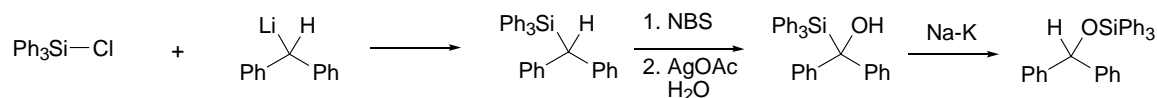


Mechanism

Gilman (1953)²



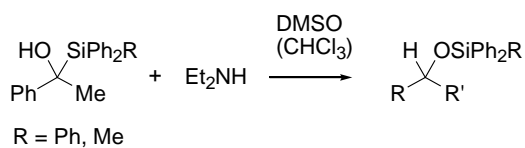
Brook (1958)³



Brook (1967)⁴

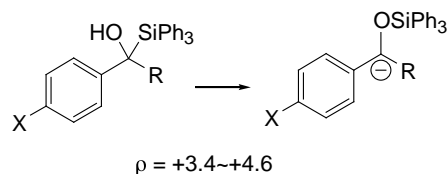
Carbinol			rate (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
R ¹	R ²	R ³	
Ph	Ph	Ph	7.6
Ph	Me	Ph	6.7 × 10 ⁻³
Ph	H	Ph	5.7 × 10 ⁻³
Ph	PhCH ₂	Ph	1.1 × 10 ⁻¹
Me	Me	Ph	too slow to measure
Ph	Ph	Ph ₂ , Me	1.2
Ph	Ph	Me ₂ , Ph	2 × 10 ⁻¹
Ph	Ph	Me ₃	3.3 × 10 ⁻³

Ph 基をもつ carbinol は alkyl や H に比べて 10³ 倍速く転位する。
Si 上での Me Ph は 6 倍加速。

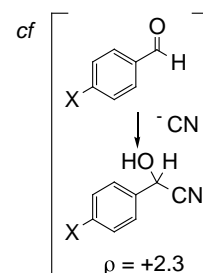


	E_{act}	S^\ddagger
R = Ph	11.1 kcal/mol	-34.2 eu
R = Me	8.7 kcal/mol	-45.6 eu

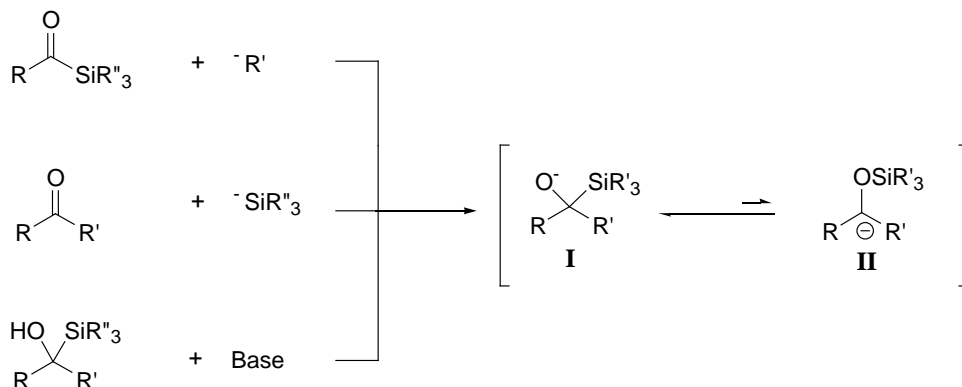
遷移状態においてかなり自由度が減少する



遷移状態においてかなりの負電荷が発生



合成反応に Brook 転位を組み込む際の問題点

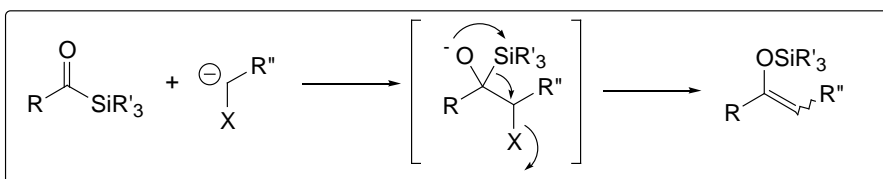


alkoxide **I** \rightleftharpoons siloxycarbanion **II** は平衡反応で、一般に **I** の側に平衡は片寄っている。

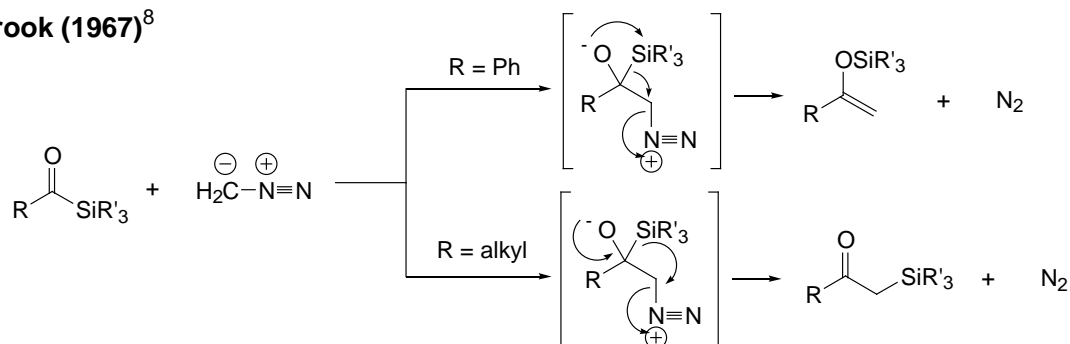
II の側に平衡をずらすためには R, R' が Ph のようなカルボアニオンを安定化するような基でなければならない。

I. アシルシランと求核剤の反応

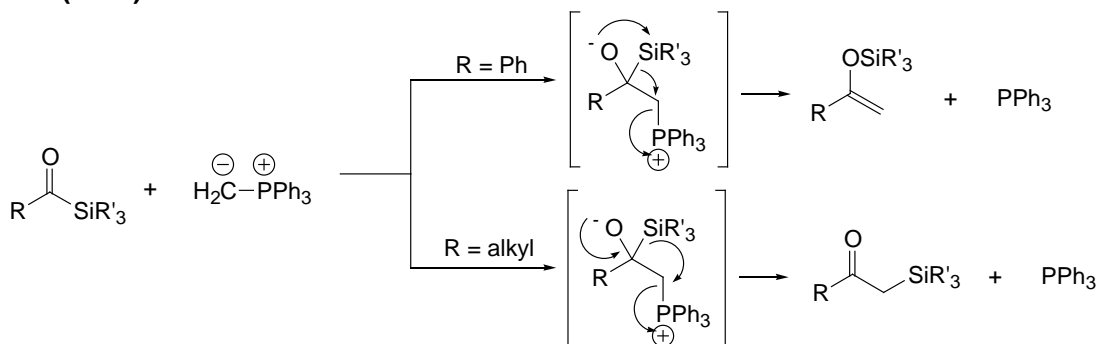
A. 脱離基をもつ求核剤との反応



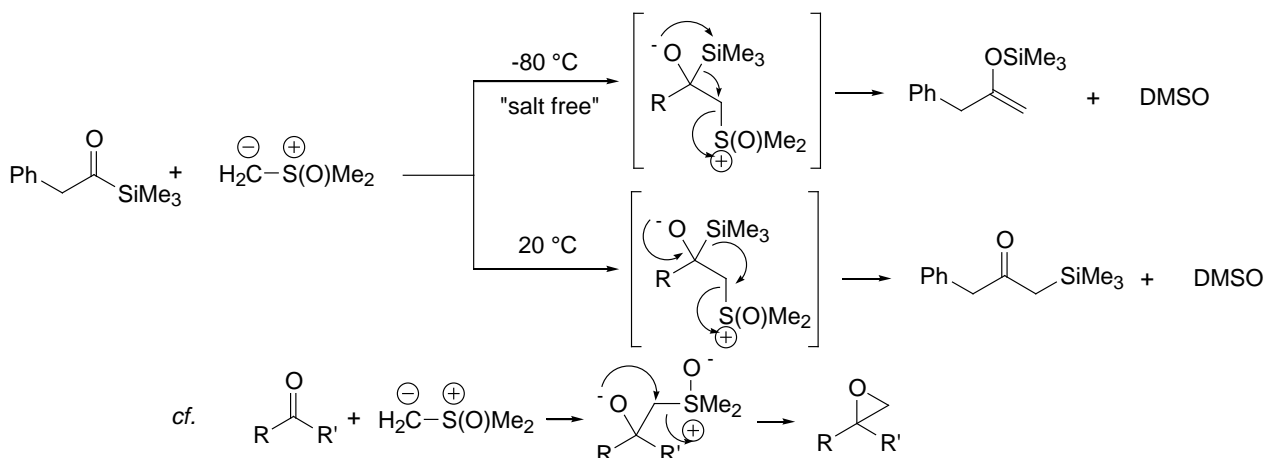
Brook (1967)⁸



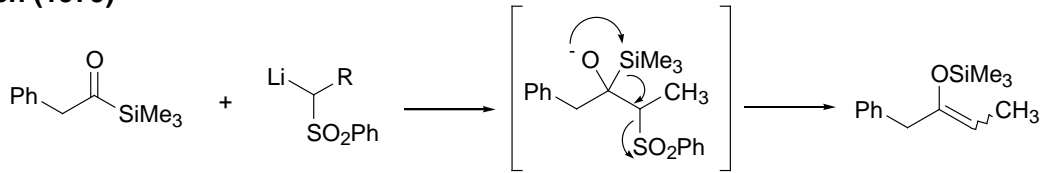
Brook (1967)⁹



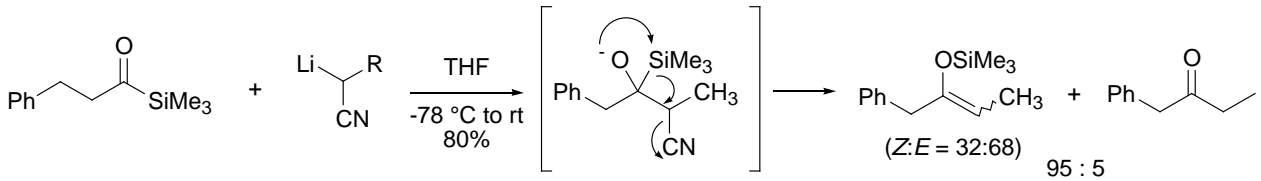
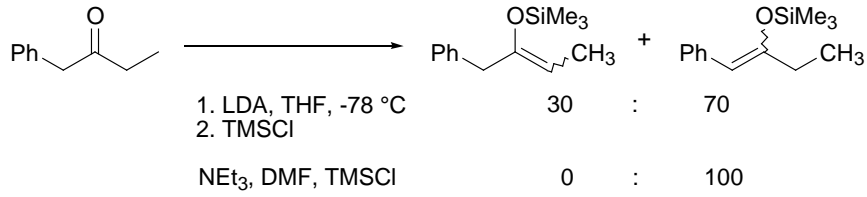
Nakajima (1993)¹⁰



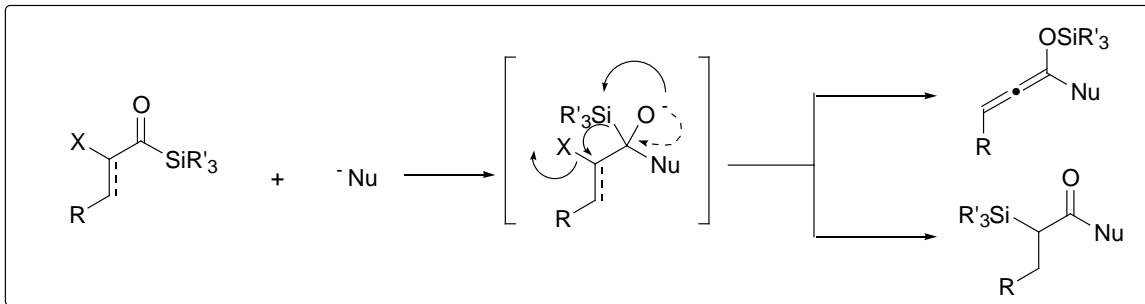
Reich (1979)¹¹



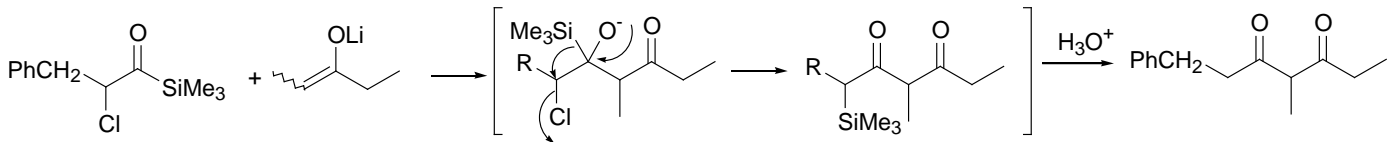
c.f.



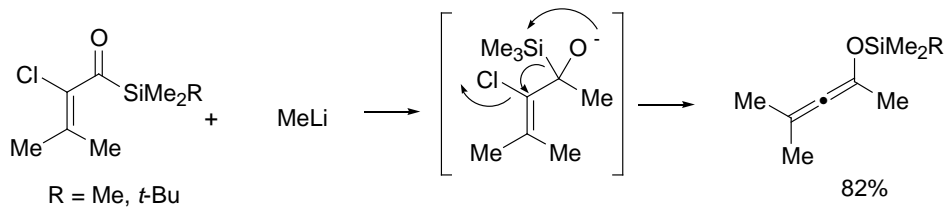
B. 脱離基をもつアシルシランとの反応



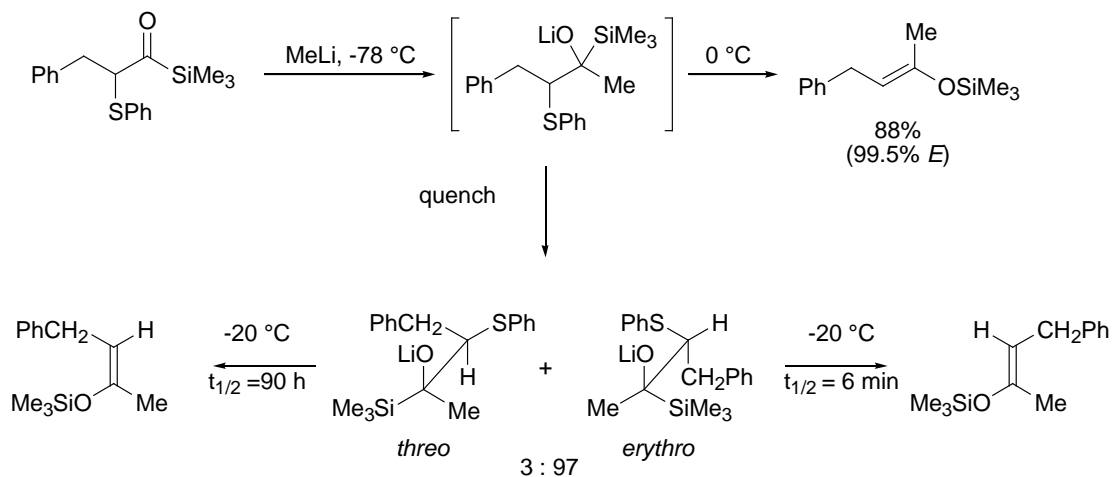
Kuwajima (1979)¹²



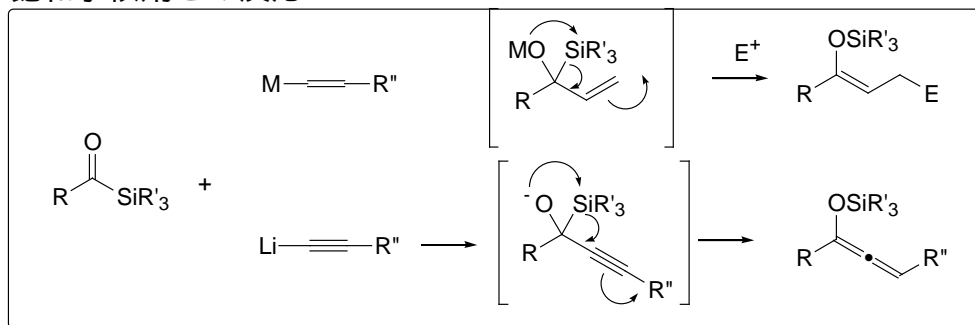
Reich (1986)¹³



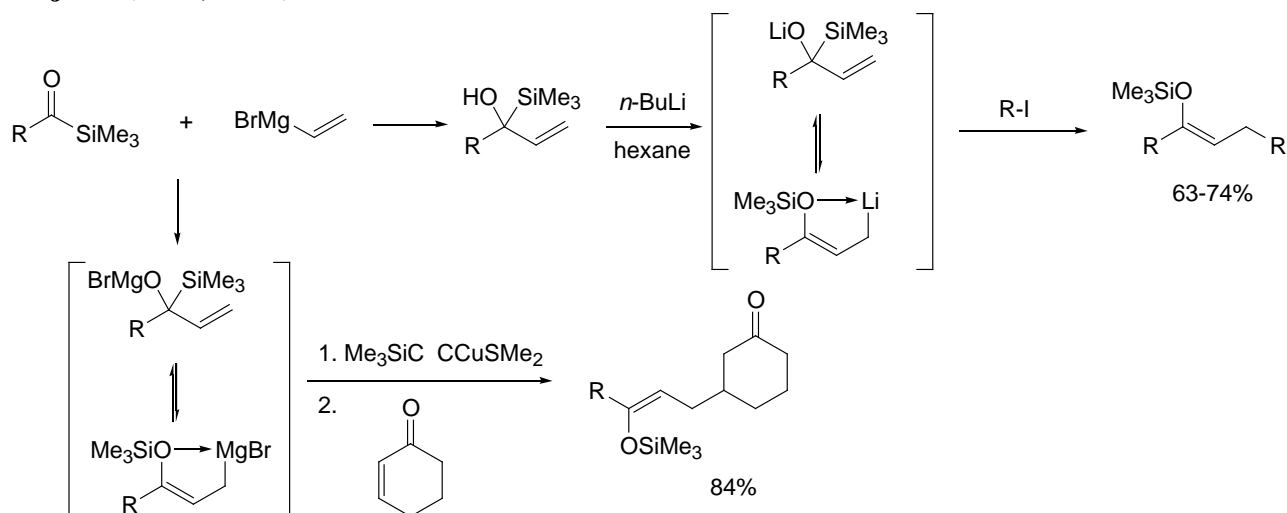
Reich (1990)¹⁴



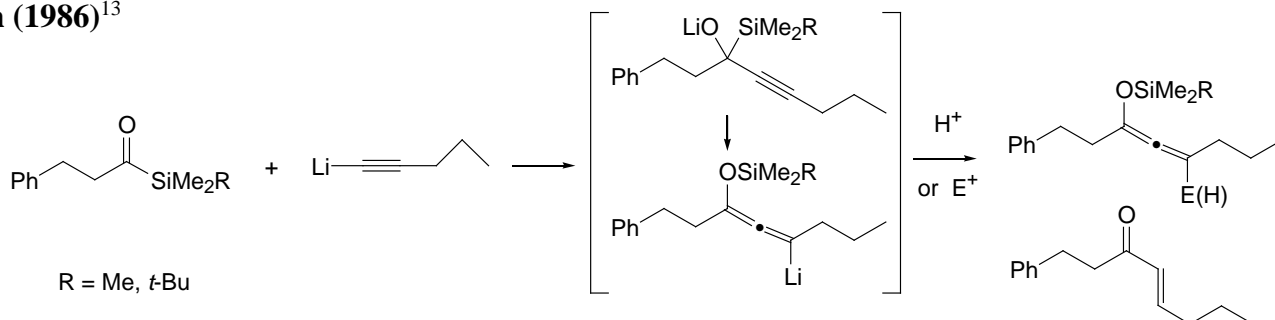
C. 不飽和求核剤との反応



Kuwajima (1979, 1984)¹⁵

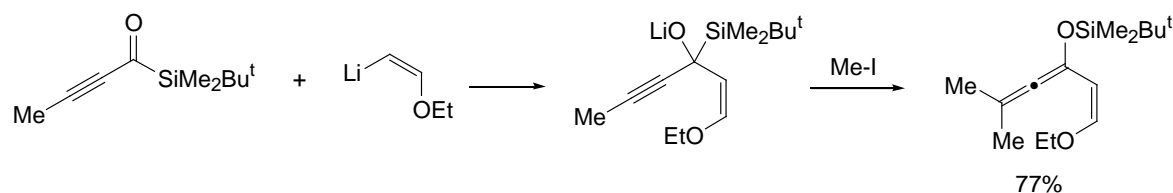


Reich (1986)¹³



D. , 不飽和 (アルキニル) アシルシランと求核剤との反応

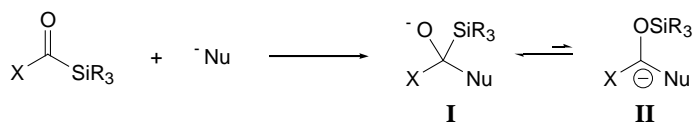
Reich (1980)¹³



References

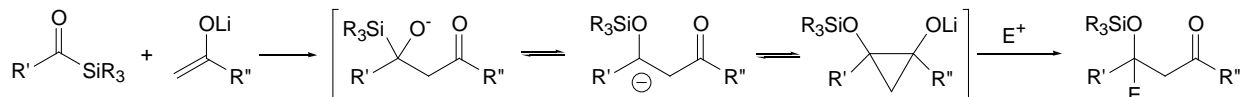
- For a review of the Brook rearrangement, see: Brook, A. G. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77-84. Brook, A. G.; Bassindale, A. R. In *Rearrangements in Ground and Excited States*; de Mayo, P., Ed.; Academic Press: New York, 1980; pp 149-221. For reviews on acylsilanes, see: (a) Cirillo, P. F.; Panek, J. S. *Org. Prep. Proc. Int.* **1992**, *24*, 553-582. (b) Bulman Page, P. C.; Klair, S. S.; Rosenthal, S. *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 147-195. (c) Ricci, A.; Degl'Innocenti, A. *Synthesis* **1989**, 647-660.
- (a) Gilman, Wu, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2935. (b) *idem, ibid* **1954**, *76*, 2502. (c) Gilman, Lichtenwaite, G. D. *ibid* **1958**, *80*, 2680.
- Brook, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1886.
- Brook, A. G.; LeGrow, G. E.; MacRae, D. M. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 239.
- (a) Brook, A. G.; Warner, C. M.; Limburg, W. W. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1231. (b) Brook, A. G.; Pascoe, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6224.
- Hudrlík, P. F.; Hudrlík, A. M.; Kulkarni, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6809-6811.
- Wilson, S. R.; Haque, M. S.; Misra, R. N. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 747.
- Brook, A. G.; Limburg, W. W.; MacRae, D. M.; Fieldhouse, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 704.
- Brook, A. G.; Fieldhouse, S. A. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 235.
- Nakajima, T.; Segi, M.; Sugimoto, F.; Hioki, R.; Yokota, S.; Miyashita, K. *Tetrahedron* **1993**, *37*, 8343.
- Reich, H. J.; Rusek, J. J.; Olson, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2225.
- Kuwajima, I.; Matsumoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4095-4098.
- Reich, H. J.; Eisenhart, E. K.; Olson, R. E.; Kelly, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7791.
- Reich, H. J.; Holtan, R. C.; Bolm, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5609-5617.
- Enda, J.; Kuwajima, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5495-5501 and references cited therein.

Brook 転位を利用する新しい反応の開発

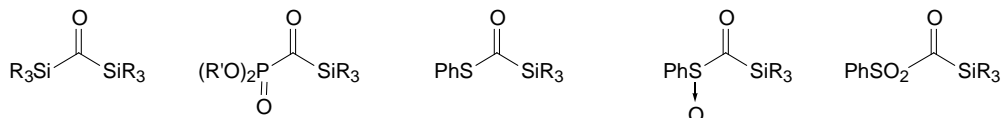


I ⇌ II の平衡を II の側に移動させる方法

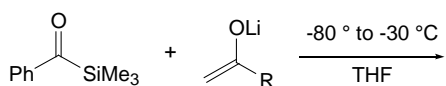
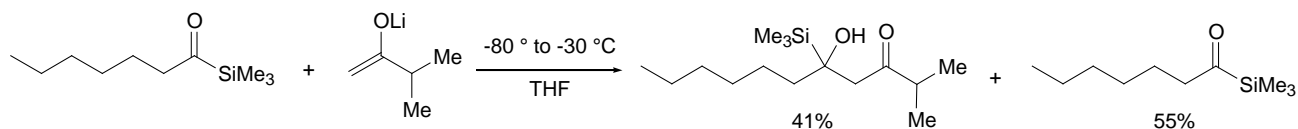
1. 求核剤としてケトンエノレートのような分子内求核・求電子剤の使用



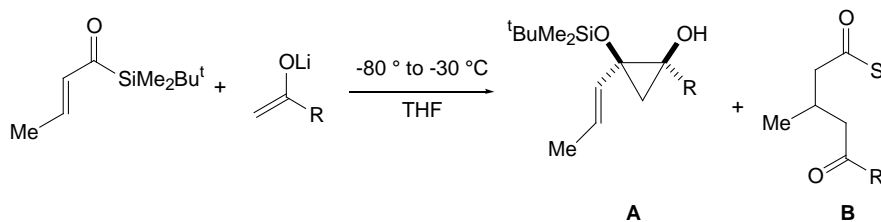
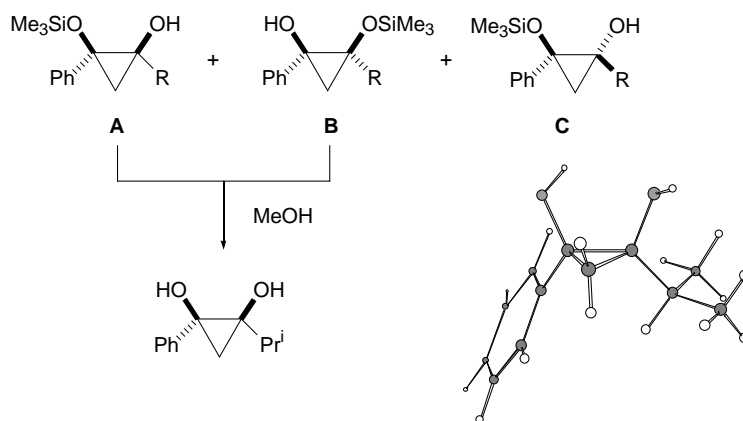
2. X として、アニオンを安定化するヘテロ原子の導入



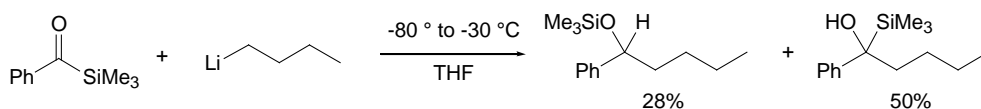
I. アシルシランとケトンエノレートとの反応¹



R	yield (%)		
	A	B	C
Et	64	21	-
<i>n</i> -Pr	59	21	-
<i>i</i> -Pr	90	7	-
<i>t</i> -Bu	75	-	9

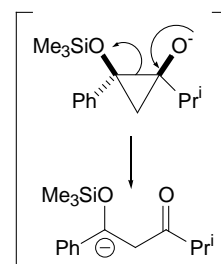
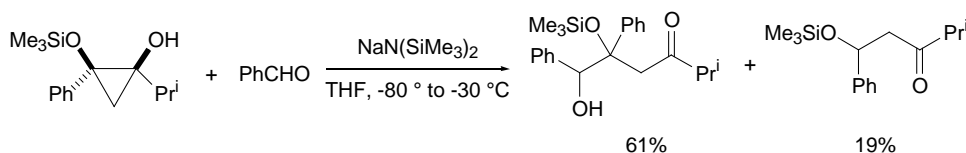


R	yield (%)	
	A	B
Et	35	53
<i>n</i> -Pr	30	51
<i>i</i> -Pr	40	50
<i>t</i> -Bu	36	21

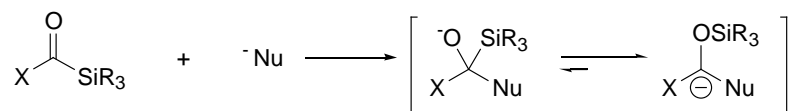


位のカルボニル基は Brook 転位を加速するが、それだけでは十分ではなく不飽和基が隣接している必要がある。

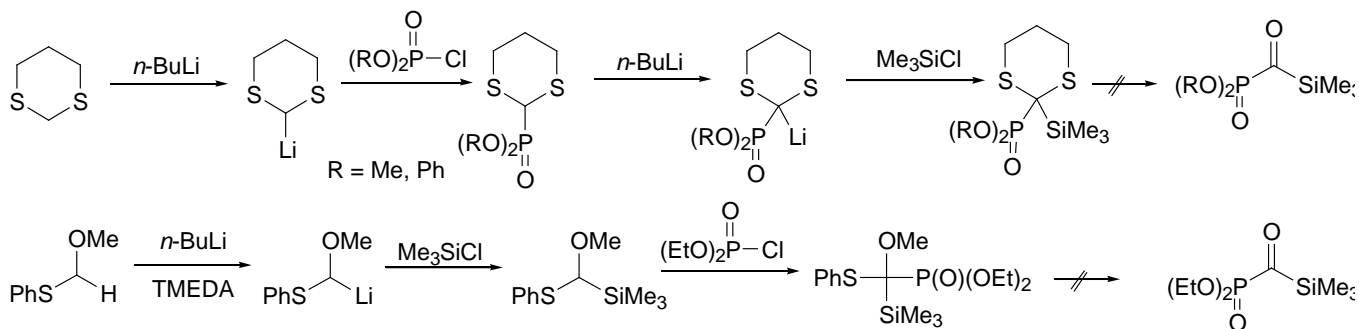
1,2-cyclopropanediol と求電子剤との反応



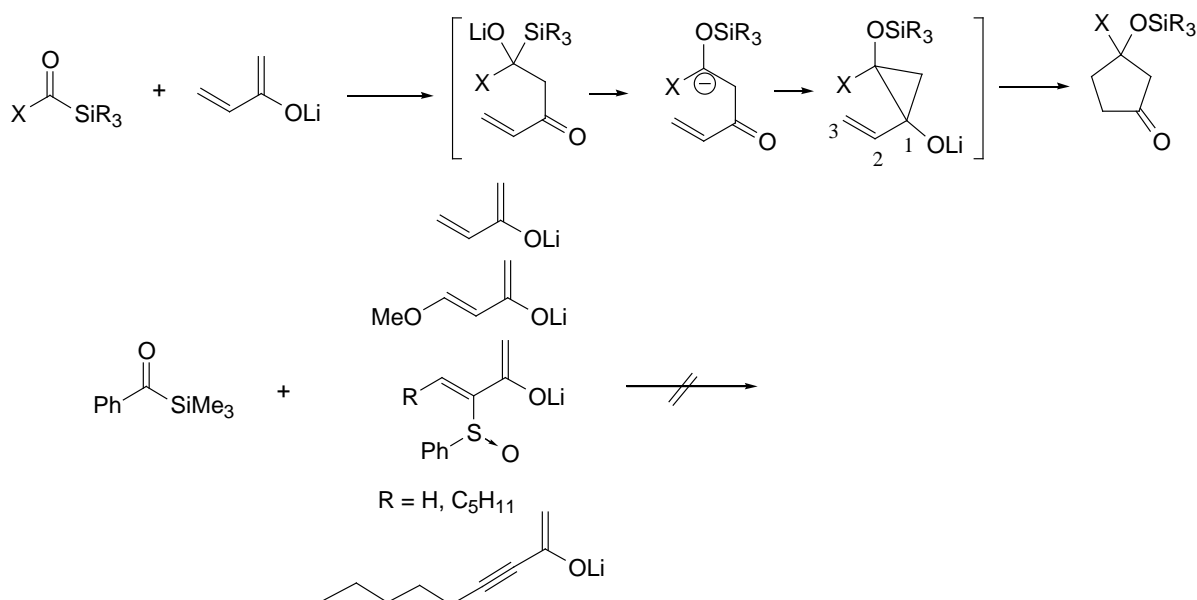
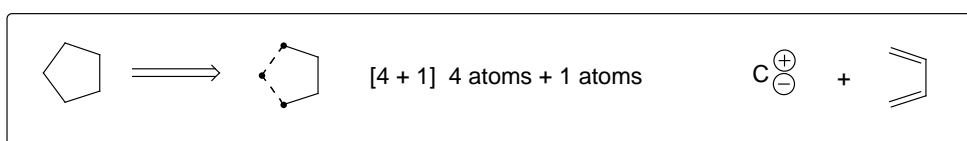
II. アニオンを安定化するヘテロ原子をもつアシルシランの合成の試み²



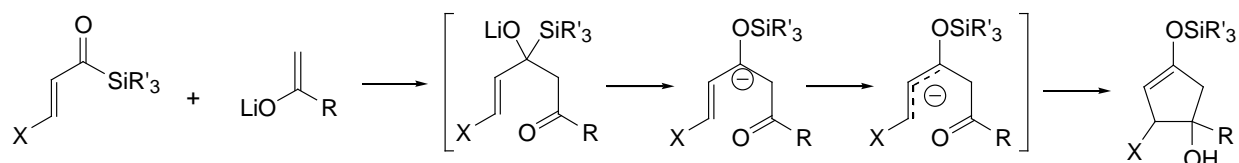
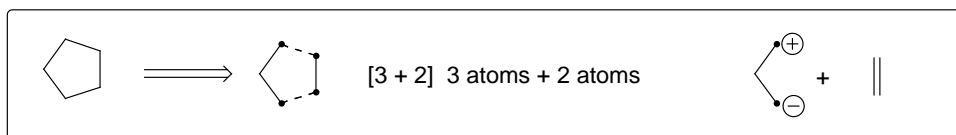
X = P, Si, S



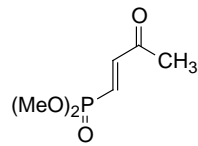
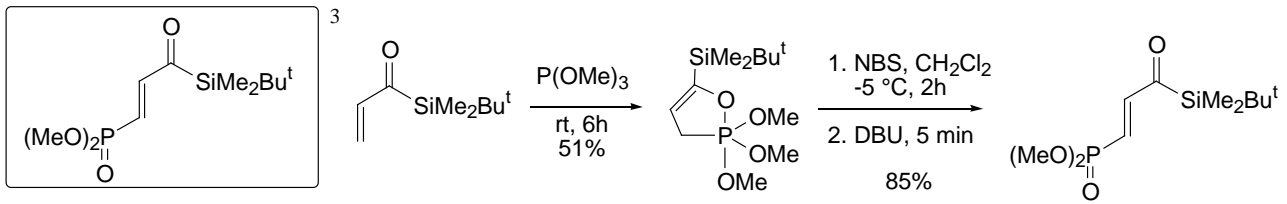
III. Brook 転位を利用する [4 + 1] 付加環化反応の開発の試み²



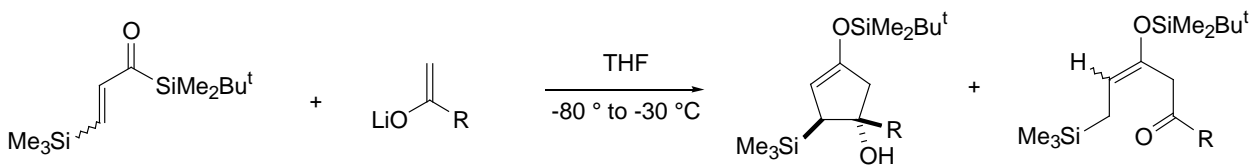
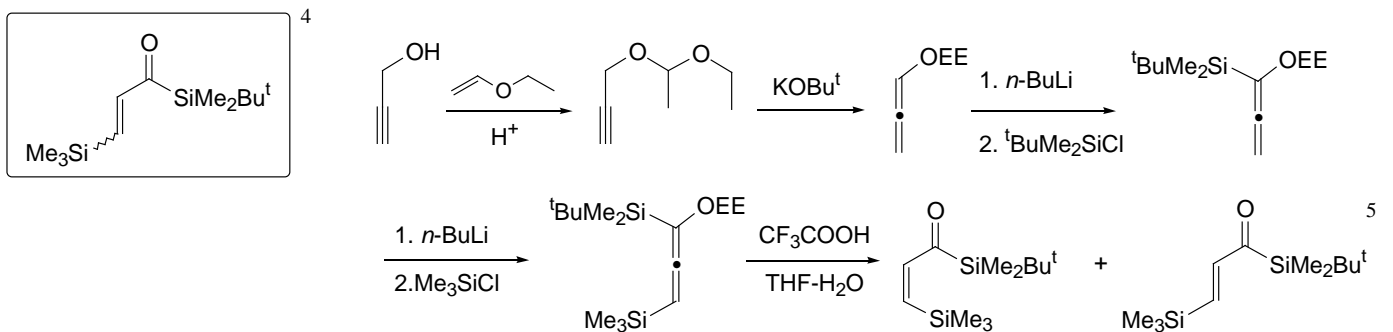
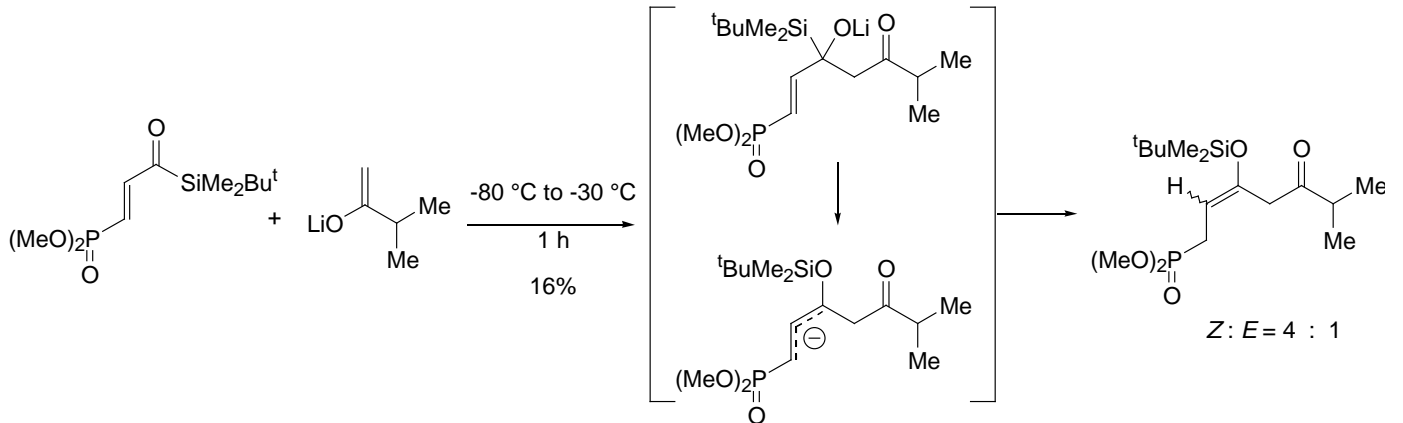
III. Brook 転位を利用する [3 + 2] 付加環化反応の開発



X: アニオンを安定化するヘテロ原子



McClure, C.K.; Grote, C.W. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5313-5316.

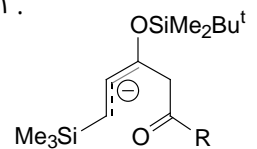


acylsilane	R	yield (%)	
(Z)	Et	48	16
(E)	Et	17	43

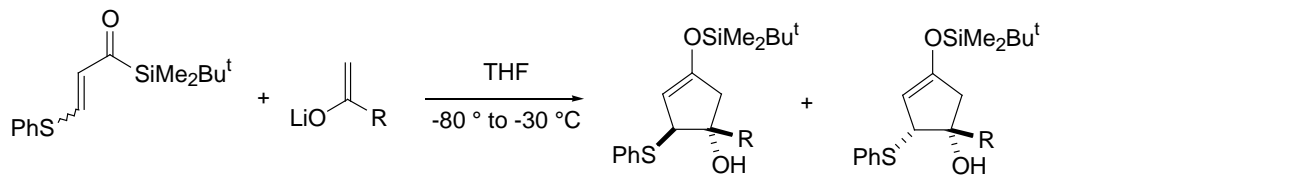
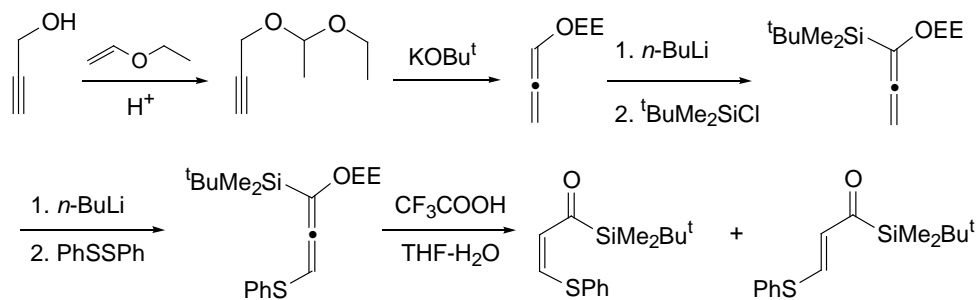
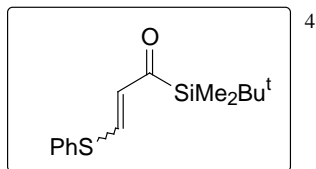
(Z)	<i>n</i> -Pr	55	22
(E)	<i>n</i> -Pr	11	57

(Z)	<i>i</i> -Pr	51	21
(E)	<i>i</i> -Pr	14	63

Z体からは環化体が優先し、E体からは非環化体が優先して生成する。
したがって、次のような非局在化したアリルアニオンを経由する機構は考えにくい。

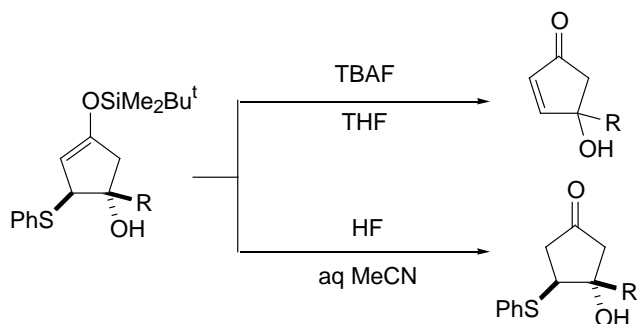
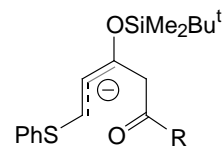


Z体から得られる環化体もE体から生成する環化体も同一の立体化学をもつ。

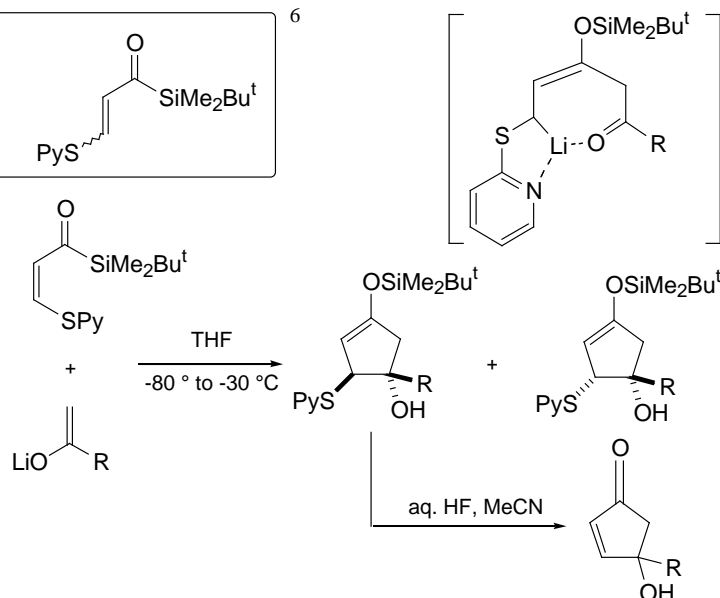
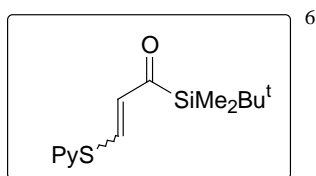


R	yield (%)	
Et	70	5
<i>n</i> -Pr	74	7
<i>i</i> -Pr	55	19
<i>n</i> -octyl	71	8

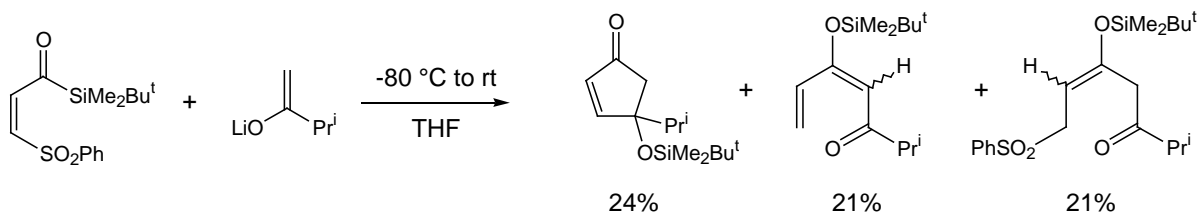
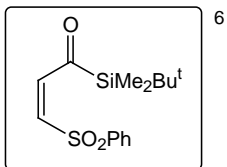
E 体, Z 体のいずれからも同一の生成比で環化体を与えることから, 非局在化アリルアニオン中間体を經由するものと考えられる.



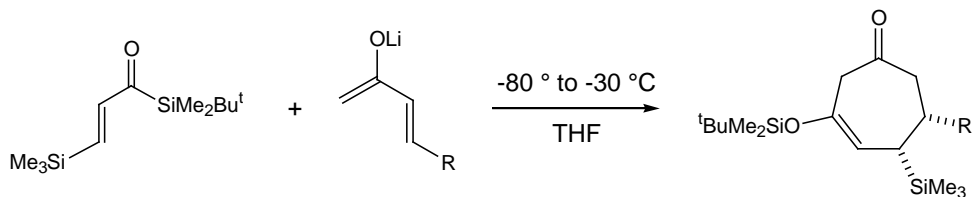
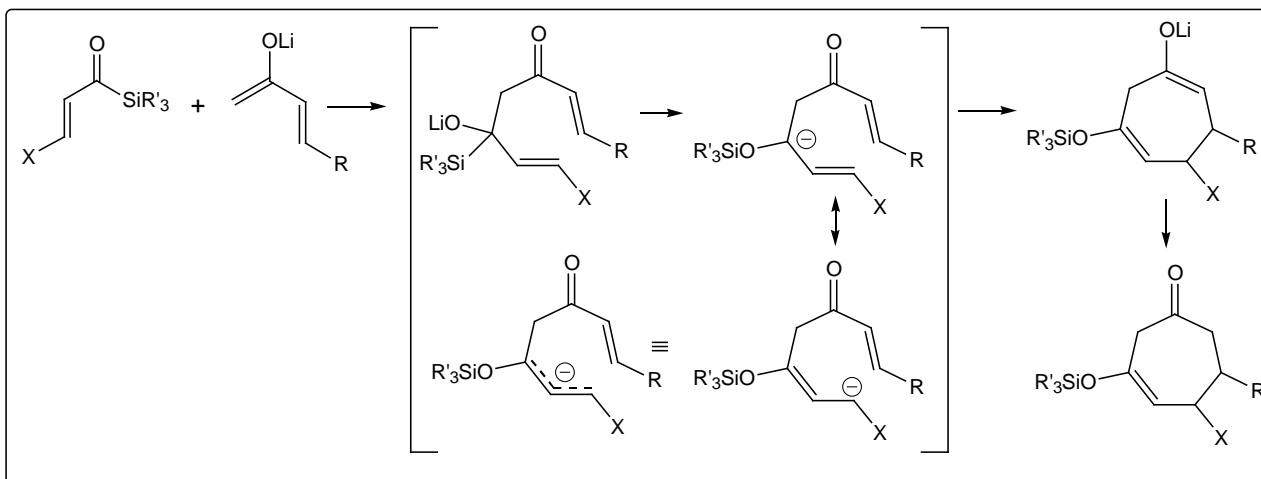
R	yield (%)	
Et	70	83
<i>n</i> -Pr	77	87
<i>i</i> -Pr	77	79
<i>n</i> -octyl	66	73



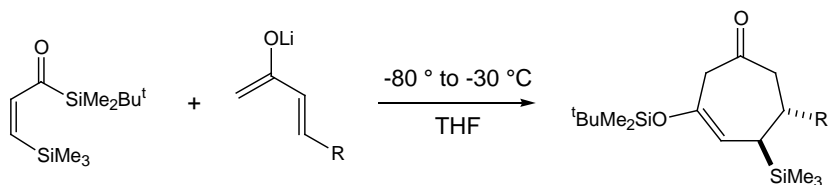
R	yield (%)		
Et	56	14	32
<i>n</i> -Pr	39	31	41
<i>i</i> -Pr	43	22	46
<i>n</i> -octyl	36	18	63



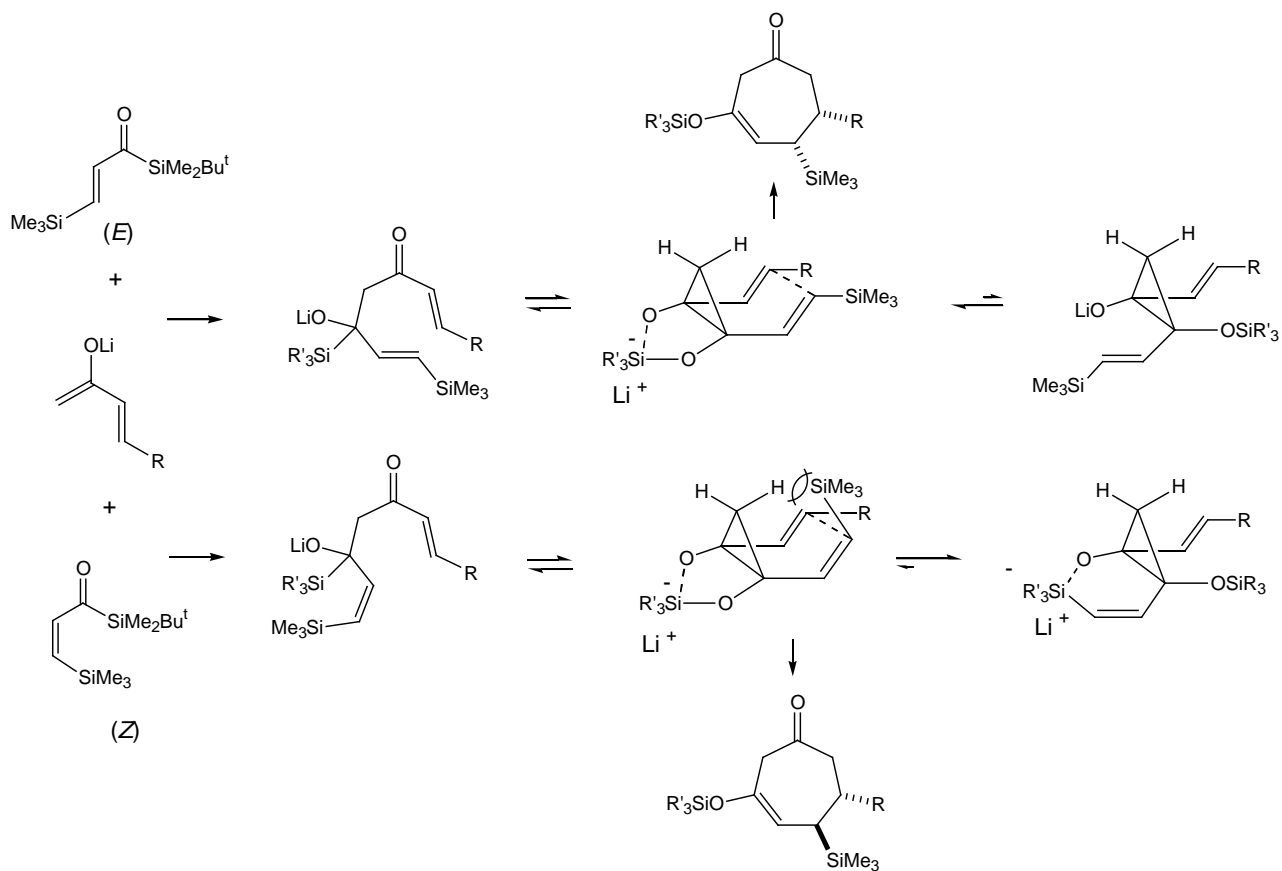
III. Brook 転位を利用する [3 + 4] 付加環化反応の開発⁷



ketone	product	yield	ketone	product	yield
		73%			73%
		84%			65%
		84%			45%
		73%			30%

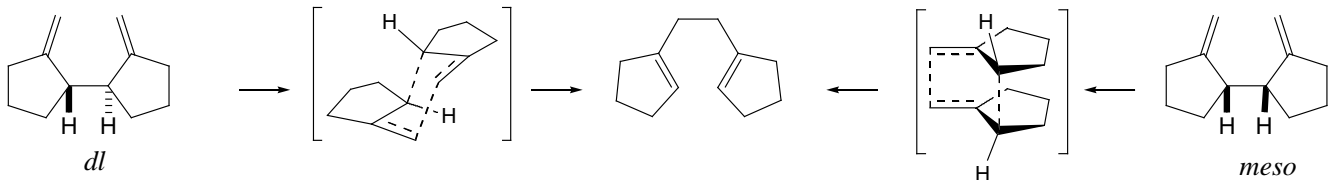


ketone	yield (%)		ketone	yield (%)	
	product	recovery of acylsilane		product	recovery of acylsilane
	31	56		32	32
	29	55		18	31
	11	59		5	24
	27	51		0	77



1. K. Takeda, J. Nakatani, H. Nakamura, K. Sako, E. Yoshii, and K. Yamaguchi *Synlett.* **1993**, 841-843 (1993)
2. K. Takeda, K. Sako, and E. Yoshii *unpublished results.*
3. K. Takeda, T. Makino, and E. Yoshii *unpublished results.*
4. K. Takeda, M. Fujisawa, T. Makino, E. Yoshii, K. Yamaguchi *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9351-9352.
5. H. J. Reich, M. J. Kelly, R. E. Olson, R. C. Holtan *Tetrahedron* **1983**, *39*, 949-960.
6. K. Takeda, K. Fujimoto, and E. Yoshii *unpublished results.*
7. K. Takeda, M. Takeda, and E. Yoshii The 6th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC), November 1994, Kyoto.

K. J. Shea (1980)

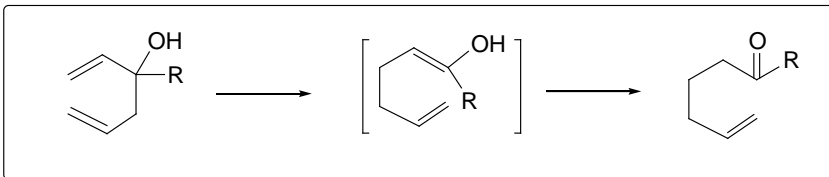


dl から meso からも同一の成績体が生成するが、立体的な制約から dl 体の場合は chair 型、meso 体の場合 boat 型を経由しなければならない。したがって、二つの異性体間の速度の違いは chair 型遷移状態と boat 型遷移状態のエネルギー差に相当する。
dl 体は、meso 体より 18000 倍早く転位がおきる。

K. J. Shea, and R. B. Phillips *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3156.

Oxy-Cope Rearrangement

Berson and Jones (1964)



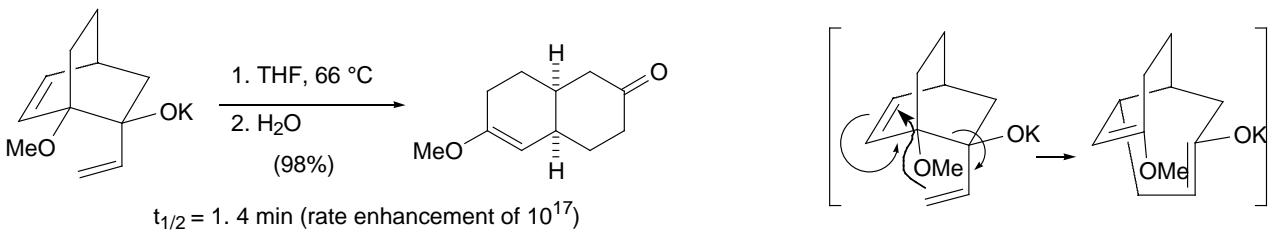
Oxy-Cope 転位の利点

1. 基質の合成が容易である (Grignard 反応) .
2. 不可逆反応である .
3. 生成物はカルボニル基とオレフィンの二つの官能基を持っており、官能基変換が容易である .

J. A. Berson, and M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5019.

Oxyanion-accelerated Cope Rearrangements

D.A.Evans (1975)



D. A. Evans, and A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765.

Oxyanion が反応を加速する理由

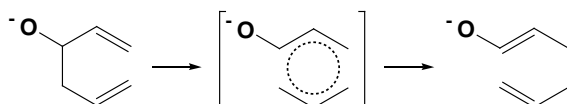
Evans

oxyanion が隣接した炭素-炭素結合を弱める。
結合解離エネルギーおよび ab initio 計算

D. A. Evans, and D. J. Baillargeon, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3319. G. Ahlgren *Tetrahedron Lett.* **1979**, 915. M. L. Steigerwald, W. A. Goddard, III, and D. A. Evans *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, **101**, 1994.
M. D. Rozeboom, J. P. Kiplinger, and J. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1025.

Carpenter's Model

pericyclic reaction の反応速度に対する置換基の効果



置換基の軌道と炭素骨格の軌道との conjugation の度合は原系から遷移状態に進むに連れて変化する . pericyclic reaction

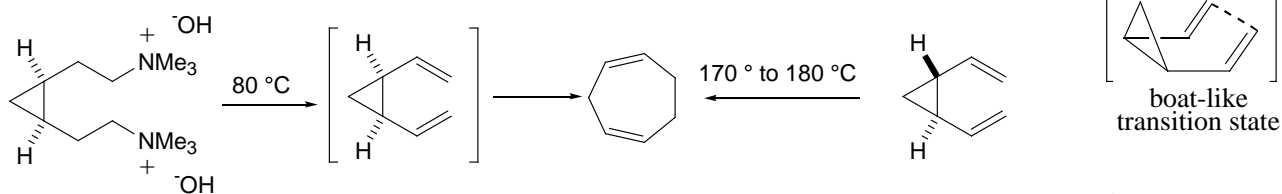
の遷移状態は完全に共役した軌道を含むので、原系より遷移状態の方が非局在化の割合は大きい (特に置換基が原系において sp^3

炭素に結合している場合、大きいと予想される) . この非局在化の程度の違いを置換基の効果と考え、置換基の種類および位置の違いによる原系と遷移状態のエネルギーの差を求める . 遷移状態としては環状の共役炭化水素をモデルとして使う (ex. Cope 転位には benzene) .

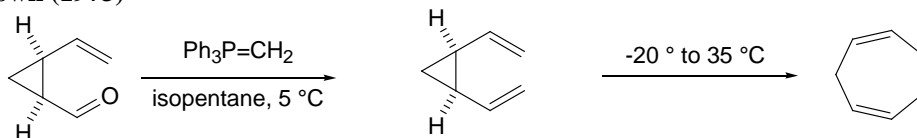
B. K. Carpenter *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1877.

1,2-Divinylcyclopropane Rearrangement

E.Vogel (1960)



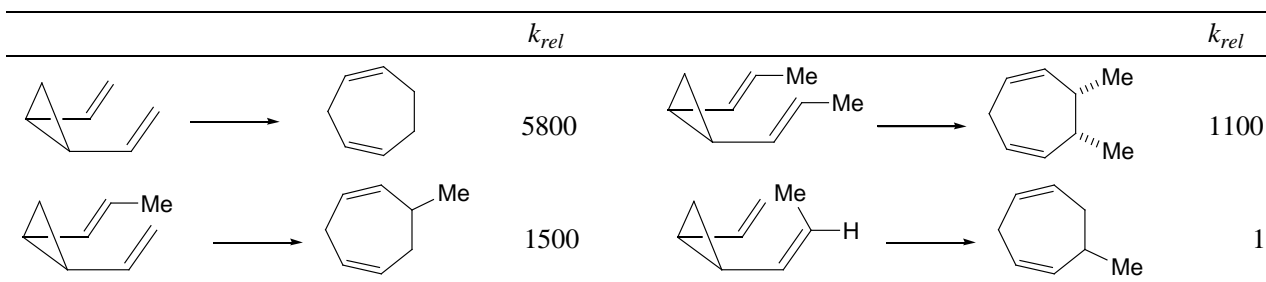
J.M.Brown (1973)



distilled at low temperature
characterized by ^1H NMR at -20°C

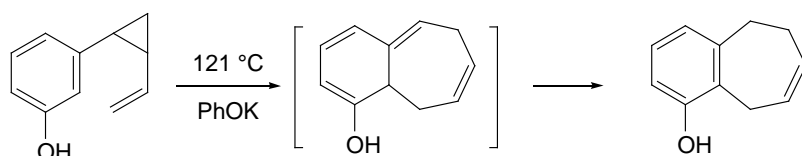
J. M. Brown, B. T. Golding, and J. J. Stofko, Jr.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 319.

M.P.Schneider (1979)



M. P. Schneider, and A. Rau
J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 4426.

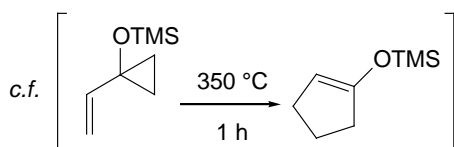
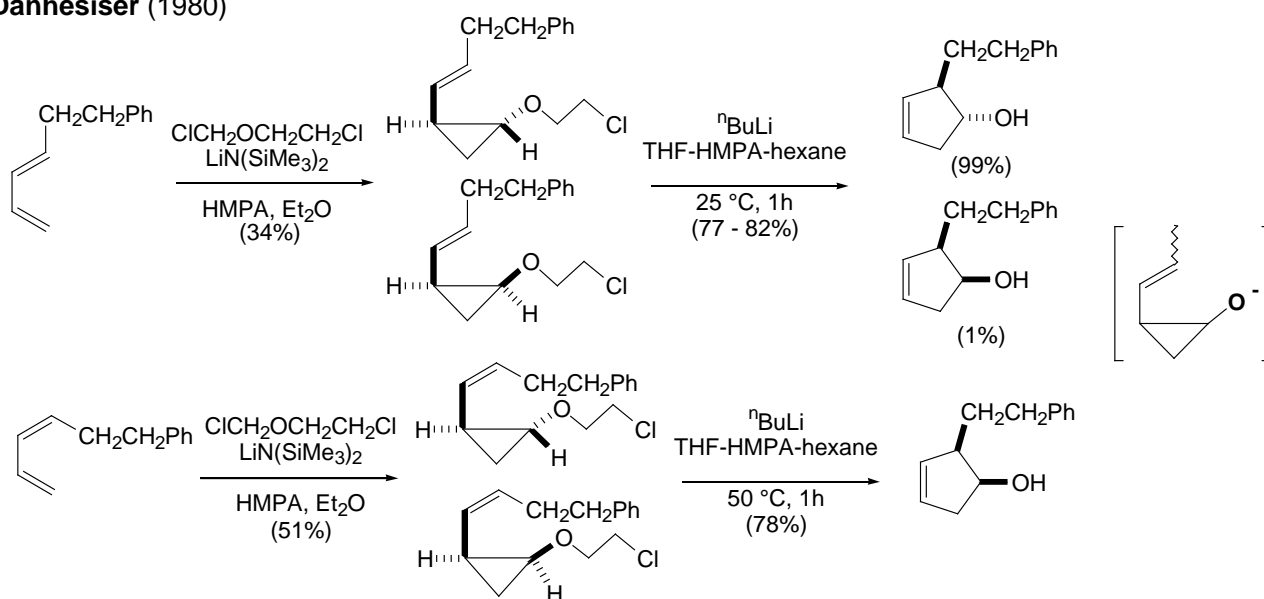
E.N.Marvell (1978)



E. N. Marvell, and C. Lin *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 877.

Oxy-anion Accelerated Vinylcyclopropane Rearrangement

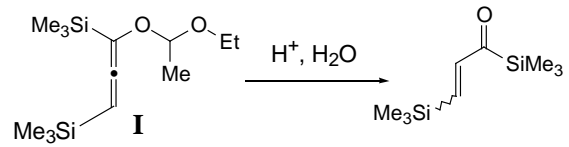
R.L.Danheiser (1980)



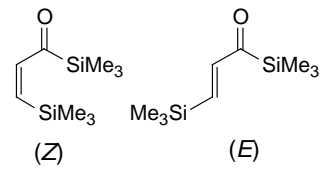
R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila and J. M. Morin, Jr.
J. Org. Chem. **1980**, 45, 1340.

I allenylsilane (**I**) に関する次の問に答えなさい。

1. 次の反応を電子の動き (矢印) で説明しなさい。



2. 上記の反応の主生成体は熱力学的に不安定な (*Z*) 体である。この理由を説明しなさい。



II 次の分子内 Diels-Alder 反応の立体選択性 (**A** が主生成体で、**B-D** が生成しないこと) を説明しなさい。
 ヒント: boat-chair 型遷移状態を考える。

