

# $\alpha$ -シリル有機アルキル金属錯体のユニークな反応性の発見

～アルカリ金属錯体の新たな設計指針へ～

## ポイント

- ・ 同じ配位子を有する  $\alpha$ -シリル有機リチウム及びナトリウム錯体の反応性を調査。
- ・ CO や CO<sub>2</sub> との反応において、それぞれの錯体の構造に起因した異なる反応性を示すことを発見。
- ・ ICR<sub>2</sub>DD の計算技術を駆使して反応機構を解析。

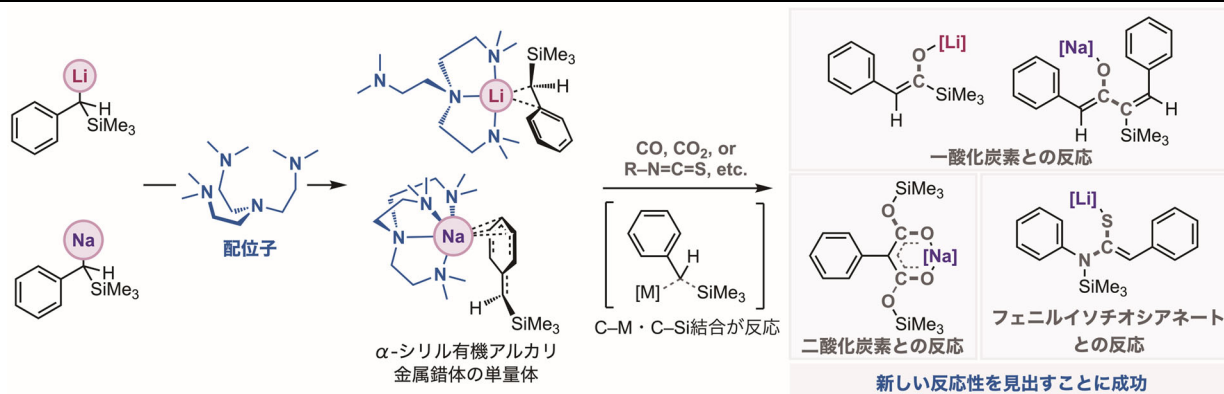
## 概要

北海道大学総合イノベーション創発機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) の神名 航特任助教と林 裕樹特任准教授 (研究当時。現・名古屋大学物質科学国際研究センター准教授) 及び英国バーミンガム大学博士課程のシャオ・ヤン氏、同大学エアリ・ルー准教授、ニューキャッスル大学のジャック・ヘミングウェイ博士研究員らの国際研究グループは、 $\alpha$ -シリル有機リチウム錯体及び  $\alpha$ -シリル有機ナトリウム錯体が、同じ配位子\*1 を有しながら中心金属の性質によって異なる反応性を示すことを明らかにしました。

$\alpha$ -シリル有機金属錯体\*2 は、その特有の反応性から、有機合成においてこれまでに幅広く利用されてきました。中でも、炭素-ケイ素の開裂を伴う多彩な反応性が注目され、これまでに様々な金属種を含む  $\alpha$ -シリル有機金属錯体が合成・利用されてきました。しかし、リチウムやナトリウムを中心金属として含む  $\alpha$ -シリル有機金属錯体は、複合体を形成しやすく、その単量体の構造や反応性に関する研究は限られており、課題が残されていました。

本研究では、これまで独自に開発してきた  $\alpha$ -シリル有機リチウム、及びナトリウム金属錯体を利用して、これらの単量体と、一酸化炭素、二酸化炭素、及びヘテロアレン類 (イソシアネートやイソチオシアネートなど) との反応を調査しました。その結果、同じ配位子を有する金属錯体にもかかわらず、中心金属の違いによって、異なる生成物は与えることを発見しました。この異なる反応性の違いは、ICReDD の反応経路自動探索技術である「AFIR 法\*3」を活用した計算結果の解析から、中心金属の性質に由来する錯体の構造の違いに起因することが示唆されました。本研究によって、アルカリ金属錯体の反応性に関する新たな知見を得ることができ、今後の有機アルカリ金属錯体の精密設計や有用分子の効率合成などに大きく貢献することが期待されます。

本研究成果は、2026年4月11日 (土) 公開の *Angew. Chem., Int. Ed.* 誌に掲載されました。



## 【背景】

有機金属試薬は、反応性に富む合成試薬として、医薬品や機能性分子などの合成の際に幅広く活用されてきました。その中で、 $\alpha$ -シリル有機金属錯体は、金属と結合した炭素上にシリル基を有し、シリル基に由来する特有の反応性を示すことが知られています。中でも、炭素-ケイ素の開裂を伴う多彩な反応性が注目され、これまでに様々な金属種を含む $\alpha$ -シリル有機金属錯体が合成・利用されてきました。しかし、リチウムやナトリウムを中心金属として含む $\alpha$ -シリル有機金属錯体は、錯体同士で複合体を形成しやすいため、その単量体の構造や反応性に関する研究は限られており、課題が残されていました（図 1a）。

## 【研究成果】

研究グループは、これまで独自に開発してきた $\alpha$ -シリル有機リチウム、及びナトリウム錯体を利用して、これらの単量体と、一酸化炭素、二酸化炭素、及びヘテロアレン類（イソシアネートやイソチオシアネートなど）との反応を調査しました（図 1b）。一酸化炭素との反応では、シリル基の転位を伴う反応が進行しましたが、生成物の構造を解析した結果、リチウム錯体の場合は一分子の一酸化炭素が、ナトリウム錯体の場合は二分子の一酸化炭素が反応に関与していることが分かりました。この反応性の違いを調べるために、ICReDD の反応経路自動探索技術である人工力誘起反応法（AFIR 法）を活用しました。その結果、反応で用いた複雑な構造を有するアルカリ金属錯体と一酸化炭素から得られた生成物への反応経路を効率的に導出し、配位子として用いたトリス [2-（ジメチルアミノ）エチル] アミン（Me<sub>6</sub>TREN）の金属中心への配位の仕方が、リチウムとナトリウムで異なり、これがそれぞれの反応性の違いに起因することが示唆されました。さらに、実験と計算によって裏付けられたこれらのアルカリ金属錯体の反応性を、二酸化炭素やヘテロアレン類（イソシアネートやイソチオシアネートなど）との反応に応用しました。その結果、シリル基の転位反応を伴うこれまで報告されていない生成物が得られることが分かりました。これらの反応も、AFIR 法を用いた量子化学計算によって反応経路を算出し、反応機構に関する理解を深めることができました。今回の研究を通じて、 $\alpha$ -シリル有機リチウム、及びナトリウム錯体の多彩な反応性を見出すことに成功しました。

## 【今後への期待】

本研究では、実験化学と計算化学を組み合わせたアプローチから、 $\alpha$ -シリル有機アルカリ金属錯体の反応性に関する新たな知見を得ることができました。これらの知見は、今後の有機アルカリ金属錯体の精密設計の重要な指針となり、新しい反応の発見や有用分子の効率的合成など、有機合成化学分野の更なる発展に大きく貢献することが期待されます。

## 【謝辞】

本研究は、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム（WPI）、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 ERATO「前田化学反応創成知能プロジェクト」（JPMJER1903）、「学術変革領域研究 A（グリーン触媒科学）」（JP24H01832）、の支援のもとで行われたものです。本研究で実施した AFIR 法による量子化学計算は、ICReDD の MANABIYA プログラムを通じて実施し、共同研究者への計算技術の提供と共に実施されました。

## 論文情報

論文名 Tandem Reactivity of Metal–Carbon and Carbon–Silicon Bonds in Mononuclear  $\alpha$ -Silyl Organolithium or Organosodium Complexes Towards CO, CO<sub>2</sub> and Heteroallenes (単核  $\alpha$ -シリル有機リチウム/ナトリウム錯体における金属–炭素結合と炭素–シリコン結合の逐次的反応性：CO、CO<sub>2</sub> 及びヘテロアレン類との反応)

著者名 Xiao Yang<sup>1</sup>、Jack M. Hemingway<sup>2\*</sup>、神名 航<sup>3</sup>、Nathan Davison<sup>1</sup>、林 裕樹<sup>3\*</sup>、Louise Male<sup>1</sup>、Paul G. Waddell<sup>2</sup>、James A. Dawson<sup>2</sup>、Erli Lu<sup>1,4\*</sup> (<sup>1</sup>School of Chemistry, University of Birmingham、<sup>2</sup>Chemistry–School of Natural and Environmental Sciences, Newcastle University、<sup>3</sup>北海道大学総合イノベーション創発機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)、<sup>4</sup>Birmingham Centre for Mechanochemistry and Mechanical Processing, University of Birmingham、\*責任著者)

雑誌名 *Angew. Chem. Int. Ed.*誌 (化学分野の総合学術雑誌)

DOI 10.1002/anie.8906317

公表日 2026年4月11日(土)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学総合イノベーション創発機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)

特任助教 神名 航 (かんなわたる)

TEL 011-706-9669 メール wkanna@icredd.hokudai.ac.jp

URL <https://www.icredd.hokudai.ac.jp/ja/kanna-wataru>

名古屋大学物質科学国際研究センター 准教授 林 裕樹 (はやしひろき)

TEL 052-788-6097 メール hayashi.hiroki.j1@f.mail.nagoya-u.ac.jp

URL <https://yagilabnagoya.jp/members/hirokihayashi/>

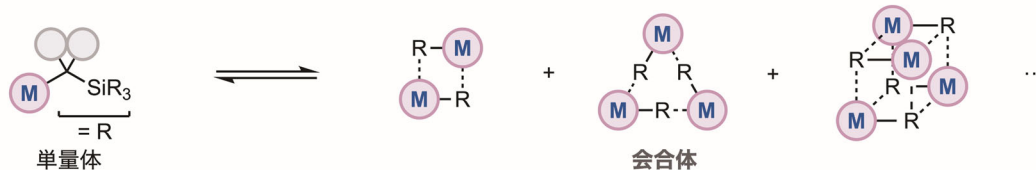
## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

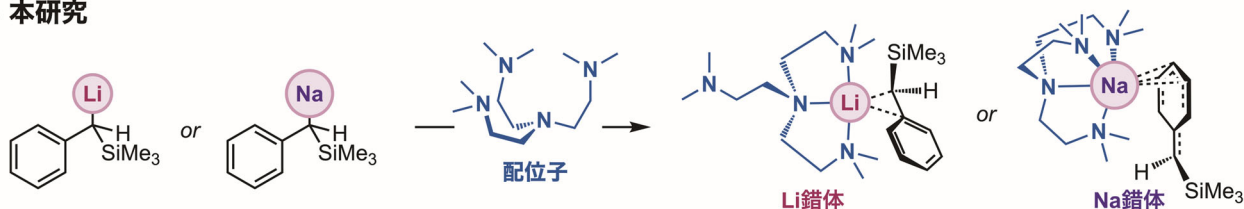
## 【参考図】

### a 背景



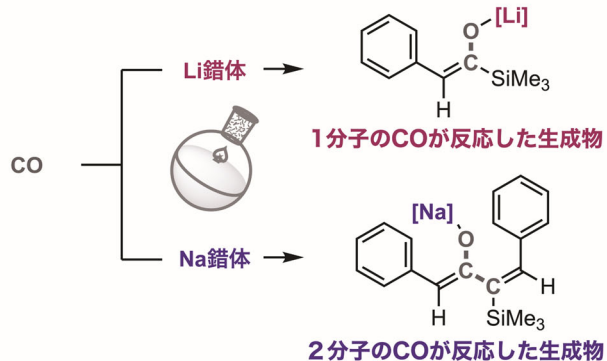
会合状態を取りやすく、単量体の反応性を評価することが困難

### b 本研究

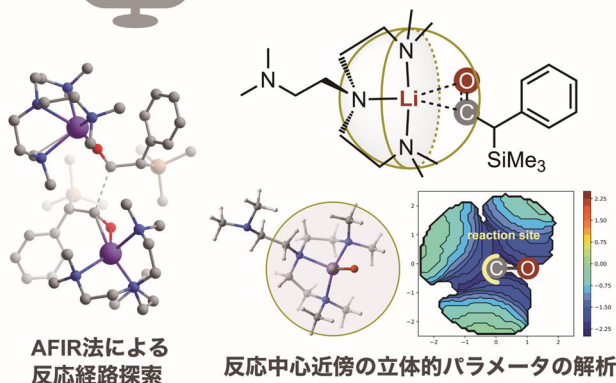


$\alpha$ -シリル有機アルカリ金属錯体単量体の反応性を調査

#### 一酸化炭素との反応

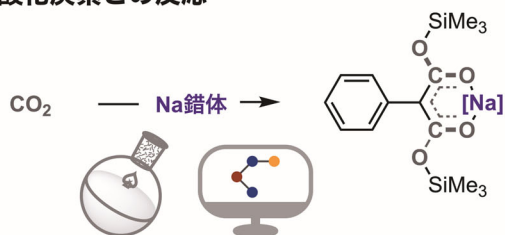


計算化学による反応機構解析

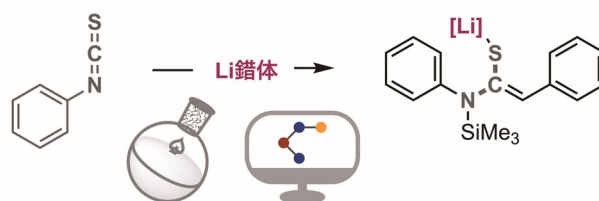


一酸化炭素との新しい反応を見出すことに成功・計算化学による反応機構の詳細な解析

#### 二酸化炭素との反応



#### フェニルイソチオシアネートとの反応



実験と計算によるアプローチからCO<sub>2</sub>やフェニルイソチオシアネートとの新しい反応を発見

図 1. 本研究の背景とアプローチ。(a) 有機アルカリ金属錯体の性質、(b) 本研究成果。

## 【用語解説】

- \* 1 配位子 … 金属と配位結合を作る分子群。金属錯体の反応性や安定性に寄与し、重要な役割を持つ。
- \* 2 有機金属錯体 … 金属と炭素原子の間に結合を持つ化学種。金属の種類によって反応性が異なり、有機合成で幅広く利用されている。
- \* 3 AFIR 法 … WPI-ICReDD の計算技術。量子化学計算による反応経路の自動探索を可能とし、反応機構の解析や未知反応の予測に活用されている。

## 【WPI-ICReDD について】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery, アイクレッド) は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)」に採択され、2018年10月に本学に設置されました。WPIの目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDDは国内にある18の研究拠点の一つです。

ICReDDでは、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。



World Premier International  
Research Center Initiative