

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13662

研究課題名(和文) ハロシランをヒドロシランに変換する遷移金属触媒反応系の開発

研究課題名(英文) Development of transition metal catalytic system converting halosilane into hydrosilane

研究代表者

中沢 浩 (NAKAZAWA, Hiroshi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00172297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： Si-H結合は反応性が高いため、ケイ素化合物の変換反応において重要である。このSi-H結合を生成するために、従来はSi-Cl結合をLiAlH₄などの強い還元剤を用いているが、LiAlH₄は還元力が強すぎるため目的部位以外も還元してしまう。

本研究ではよりマイルドな還元剤であるNaBH₄を用いてSi-Cl結合をSi-H結合に変換する反応を検討し、アセトニトリルあるいはTHFを反応溶媒として用いると目的のSi-Cl部位のみが還元されることを見出した。特にアセトニトリルを用いた場合には、室温で15分間反応させるだけで反応が完結することが分かった。

研究成果の概要(英文)： Si-H is an important bond because it is readily converted into various Si-X bonds. An Si-H bond has been prepared by the reaction of an Si-Cl bond with LiAlH₄. However, LiAlH₄ is too strong to reduce an undesired portion. In this project, we found that NaBH₄, a milder reducing reagent, can convert an Si-Cl bond into an Si-H bond without reducing another portion. The reaction was completed by 15 min stirring at room temperature in acetonitrile.

研究分野：錯体化学

キーワード：クロロシラン ヒドロシラン 還元反応

1. 研究開始当初の背景

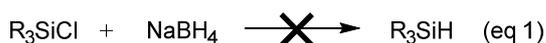
Si-H 結合を有するケイ素化合物はヒドロシランと呼ばれており、マイルドな還元剤として知られている。実際にハロゲン化アルキル、アルデヒド、ケトン、エステルなどの還元反応に対しては、 LiAlH_4 よりもマイルドであるヒドロシランがよく利用されている。また、ヒドロシリル化反応や C-H ケイ素化反応などにより有機ケイ素化合物を得る時の出発化合物として広く利用されており、大変重要な化合物である。しかし、ヒドロシランは一般的にはクロロシランと LiAlH_4 を反応させて合成されているので、 LiAlH_4 を使用しないで還元反応を行うという意味では、ヒドロシランの使用は根本的な解決策とは言い難い。

2. 研究の目的

LiAlH_4 に比べると NaBH_4 は安全性が高く、取り扱いが容易な還元剤であるので、クロロシランからヒドロシランを合成するのに NaBH_4 は良い還元剤の候補と言える。そこで本研究では NaBH_4 を用いてクロロシランを還元してヒドロシランを得る反応の開発を行った。

3. 研究の方法

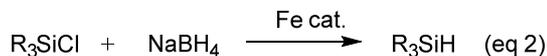
まず、クロロシランと NaBH_4 との反応によりヒドロシランが生成する反応について文献調査を行った。その結果、そのような報告例は見出されなかった。つまり、 R_3SiCl と NaBH_4 はただ単に混合しただけでは R_3SiH は生成しないものと思われる (eq 1)。



そこで、本研究では次の2つのアプローチを検討した。

(1) 遷移金属錯体触媒を用いた反応

通常では進行しない反応でも、遷移金属錯体が触媒となり反応が進行する例は数多く知られている。そこで、クロロシランと NaBH_4 との反応に対しても、適した触媒が共存すれば反応が進行することが十分に予想される。目的の反応に有効な触媒を探索するうえで考慮すべき点の一つに、どの遷移金属を選択するかがあげられる。貴金属の錯体は多くの反応で素晴らしい触媒作用を示すことが報告されているが、一般に貴金属は高価であり、また産地が限られているので安定的供給に問題があり、また健康面においても問題が指摘されている。これに対して鉄は極めて安価で、どこでも産出可能であり、健康面でも特に問題はない。そこで本研究では卑金属の代表である鉄を用いた錯体触媒にターゲットを絞り、触媒活性を有する鉄錯体の探索を行った (eq 2)。



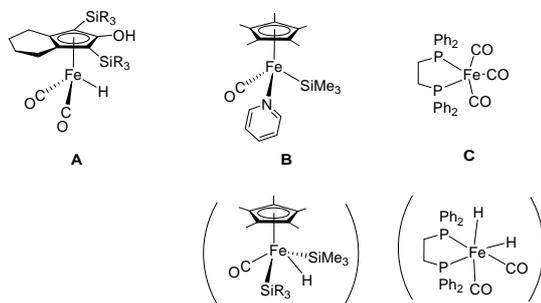
(2) 触媒を用いない反応条件の検討

高い活性を示す触媒の探索はリスクも伴う。そこで触媒を用いないで反応を進行させる反応条件の検討も行った。具体的には反応溶媒の検討、ならびに反応温度の検討などである。

4. 研究成果

(1) 鉄錯体を触媒とする反応

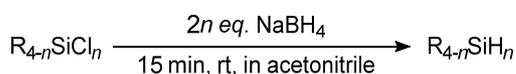
鉄錯体を用いて R_3SiCl を R_3SiH に触媒的に変換するためには、Fe-H 結合を有する鉄錯体が触媒活性種となることが予想される。そこで本研究では以下に示す3種の鉄錯体について検討を行った。



錯体 A は Knölker complex と呼ばれる錯体で、ケトンやアルデヒドをアルコールに還元する触媒として有用であることが知られている。錯体 B は溶媒中では配位子であるピリジンが容易に脱離し、ヒドロシランと反応して $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{H})(\text{SiMe}_3)(\text{SiR}_3)$ が生成することを我々はすでに報告している。また錯体 C はジヒドリド錯体が生成することが報告されている。そこでこれらの鉄ヒドリド錯体を用いて PhMe_2SiCl を PhMe_2SiH に変換する反応を試みた。しかし、いずれの場合も望みの反応は進行しないことが分かった。よって、鉄ヒドリド錯体によるクロロシランの還元反応はこれ以上追求しないこととした。

(2) 触媒を用いない反応条件の検討

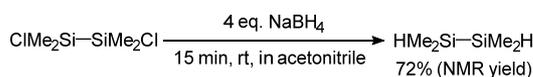
通常では R_3SiCl は NaBH_4 により R_3SiH には還元されない。しかし、種々反応条件を検討した結果、反応溶媒にアセトニトリルあるいは THF を用いた場合に限り反応が進行し、特にアセトニトリル中では室温でわずか 15 分間攪拌するだけで反応が完結することが分かった。この反応は下表に示す通り種々のモノクロロシランをモノヒドロシランに還元し、またジクロロシランに対してはジヒドロシランにまで還元できることが明らかとなった。



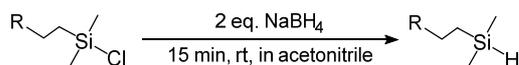
Entry	Chlorosilane	Hydrosilane	Yield ^{b,c} /%
1	Ph ₂ MeSiCl	Ph ₂ MeSiH	84
2	Ph ₃ SiCl	Ph ₃ SiH	65
3	Et ₃ SiCl	Et ₃ SiH	(88)
4	Ph ₂ SiCl ₂	Ph ₂ SiH ₂	45
5	(n-C ₆ H ₁₃) ₂ SiCl ₂	(n-C ₆ H ₁₃) ₂ SiH ₂	54
6	(PhC ₂ H ₄)SiCl ₃	(PhC ₂ H ₄)SiH ₃	(82)

^aChlorosilane (0.5/*n* mmol) and NaBH₄ (1.0 mmol) in 0.5/*n* mL of acetonitrile. ^bIsolated yield. ^cYield based upon ¹H NMR in parentheses.

またジシランである ClMe₂SiSiMe₂Cl の還元に対しても NaBH₄ は有効であり、反応中でも Si-Si 結合は保持され、HMe₂SiSiMe₂H が良好な収率で生成することが分かった。



さらにこの反応は官能基適応性もあり、シアノ基、クロロ基、エステル基を有するクロロシランとの反応でも、それらの官能基は反応に関与せず、Si-Cl 部分のみが Si-H に変換されることも分かった (下表参照)。



Entry	Substrate	Product, Yield ^b /%
1		 92 ^c
2		 (81)
3		 (80)

^aChlorosilane (0.5 mmol) and NaBH₄ (1.0 mmol) in 0.5 mL of acetonitrile. ^bYield based upon ¹H NMR in parentheses. ^cIsolated yield.

本研究により、アセトニトリルを溶媒とすることで NaBH₄ により種々のクロロシランが簡便に対応するヒドロシランに変換できることが明らかとなった。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 19 件)

Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Iron Complexes Bearing Ketimine-Type Iminobipyridine Ligands, Y. Toya, K. Hayasaka, H. Nakazawa, *Organometallics*, **2017**, in press (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00087) (査読有)

Saturated Heavier Group 14 Compounds as σ -Electron-Acceptor (Z-Type) Ligands, K. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Rec.*, **2017**, *17*, 268-286 (DOI: 10.1002/tcr.201600061) (Cover Picture) (査読有)

R/X Exchange Reaction in cis-[M(R)₂{P(X)(NMeCH₂)₂}₂] (M = Pd, Pt) via a Phosphenium Intermediate, M. Itazaki, N. Tsuchida, Y. Shigesato, K. Takano, H. Nakazawa, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 19216-19220. (DOI: 10.1039/c6dt02314b) (Back Cover Picture) (査読有)

Hydrogenation of Chlorosilanes by NaBH₄, M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 1434-1436 (DOI: 10.1246/cl.160808) (査読有)

Selective Double-Hydrosilylation of Nitriles Catalyzed by an Iron Complex Containing Indium Trihalide, M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 3323-3325. (DOI: 10.1002/cctc.201600940) (Inside Back Cover Picture) (査読有)

Tetrahedral Cage Complex with Planar Vertices: Selective Synthesis of Pt₄L₆ Cage Complexes Involving Hydrogen Bonds Driven by Halide Bonding, M. Ito, M. Iseki, M. Itazaki, H. Nakazawa, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 7205-7208. (DOI: 10.1039/c6cc01448h) (Front Cover) (査読有)

Experimental and Theoretical Study of Si-Cl and Ge-Cl σ -Bond Activation Reactions by Iridium-Hydride, H. Kameo, K. Ikeda, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 7570-7580. (DOI: 10.1039/c6dt00003g) (Inside Front Cover) (査読有)

Rhodium-catalysed Tandem Dehydrogenative Coupling-Michael Addition: Direct Synthesis of Phthalides from Benzoic Acids and Alkenes, A. Renzetti, H. Nakazawa, C.-J. Li, *RSC Advances*, **2016**, *6*, 40626-40630 (DOI: 10.1039/c6ra07671h) (査読有)

Transition Metal-Mediated Germanium-Fluorine Activation: Inverse Electron Flow in σ -Bond Metathesis. H. Kameo, K. Ikeda, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Matsuzaka, H. Nakazawa, *Organometallics*, **2016**, *35*, 713-719 (DOI:

10.1021/acs.organomet.5b01000) (査読有)
Highly Effective Olefin Hydrosilylation Catalyzed by Iron Complexes with Iminobipyridine Ligand, K. Hayasaka, K. Kamata, H. Nakazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 394-404 (DOI: 10.1246/bcsj.20.150359) (査読有)
Synthesis of Vinylphosphines and Unsymmetric Diphosphines: Iron-catalyzed Selective Hydrophosphination Reaction of Alkynes and Vinylphosphines with Secondary Phosphines, M. Itazaki, S. Katsube, M. Kamitani, H. Nakazawa, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 3163-3166 (DOI: 10.1039/c5cc10185a) (査読有)
Synthesis and Characterization of $[\text{Fe}(\text{NCCCH}_3)_6][\text{cis-Fe}(\text{InX}_3)_2(\text{CO})_4]$ (X = Cl, Br, I) Containing Two Terminal Indium Fragments, M. Itazaki, M. Ito, S. Nakashima, H. Nakazawa, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 1327-1330 (DOI: 10.1039/c5dt03745j) (査読有)
Transition Metal-Mediated Cleavage of Fluoro-Silanes under Mild Conditions, H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2370-2375 (DOI: 10.1002/chem.201504455) (査読有)
Rhodium(I) and Iridium(I) Imidazo[1,5-*a*]pyridine-1-ylalkylalkoxy Complexes: Synthesis, Characterization and Application as Catalysts for Hydrosilylation of Alkynes, T. Murai, E. Nagaya, F. Shibahara, T. Maruyama, H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *794*, 76-80 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.05.045) (査読有)
TiCl₄-promoted Condensation of Methyl Acetoacetate, Isobutyraldehyde, and Indole: A Theoretical and Experimental Study, A. Renzetti, A. Marrone, S. Gerard, J. Sapi, H. Nakazawa, N. Re, A. Fontana, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 8964-8972 (DOI: 10.1039/c4cp05412a) (査読有)
Dehydrogenative Coupling of Alcohol with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex, K. Fukumoto, M. Kasa, H. Nakazawa, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *431*, 219-221 (DOI: 10.1016/j.ica.2015.02.019) (査読有)
Synthesis, Structure and Reactivity of Ruthenium(0) Indane Complex $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_2(\text{InX}_3)]$ (X = Cl, Br), M. Itazaki, M. Ito, H. Nakazawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2033-2036 (DOI:10.1002/ejic.201500112) (査読有)
Coordination of a Triphosphine-Silane to Gold: Formation of a Trigonal Pyramidal Complex Featuring Au⁺→Si Interaction, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, H. Kameo, H.

Nakazawa, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1449-1453 (DOI: 10.1021/om501154d) (査読有)

Evaluation of the σ -Donation from Group 11 Metals (Cu, Ag, Au) to Silane, Germane, and Stannane Based on the Experimental / Theoretical Systematic Approach, H. Kameo, T. Kawamoto, D. Bourissou, S. Sakaki, H. Nakazawa, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1440-1448 (DOI: 10.1021/om501159v) (査読有)

[学会発表](計 34 件)

泉森陽介、戸谷有希、早坂和将、中沢 浩、イミノビピリジン鉄錯体触媒によるカルボニル化合物のヒドロシリル化反応、2017年3月16日-19日 日本化学会第97春季年会 1G2-31 慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川県、横浜市)

伊藤昌樹、板崎真澄、中沢 浩、ハロゲン化インジウムを有する鉄錯体を触媒として用いた選択的ダブルヒドロシリル化、ダブルヒドロボリル化およびヒドロシリルボリル化反応の開発、2016年11月14日-16日 第6回CSJ化学フェスタ2016 P3-078 タワーホール船堀(東京都、江戸川区)

板崎真澄、勝部伸哉、後田朋哉、中沢 浩、鉄錯体触媒を用いた C≡C 三重結合への段階的な P-H 結合付加反応、2016年9月14日-16日 第63回有機金属化学討論会 3P-04 早稲田大学(東京都、新宿区)

M. Ito, M. Iseki, M. Itazaki, T. Otani, H. Nakazawa, Syntheses of Cage-Ahaped Complexes with Platinum or Palladium Planar Vertices and Their Structures -Reactions of Dihalogeno Platinum or Palladium Complexes with Phosphinecarboxylic acid-, 2016年9月10日-12日 錯体化学会第66回討論会 1Ab-04 福岡大学(福岡県、福岡市)

中沢 浩、鉄錯体を用いた新しい触媒反応の開発、2016年9月10日-12日 錯体化学会第66回討論会 福岡大学(福岡県、福岡市)(錯体化学会賞受賞講演)

伊藤昌輝、井関柁登、板崎真澄、中沢 浩、平面四配位白金錯体を頂点構造とする白金四核かご状錯体 Pt₄L₆ の選択的合成、2016年6月4日~5日 第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウム(HGCS2016) 高知城ホール(高知県、高知市)

板崎真澄、後田朋哉、勝部伸哉、中村 涉、中沢 浩、鉄錯体触媒を用いたアリールアルキンの位置選択的ヒドロチオ化反応、2016年3月24日-27日 日本化学会第96春季年会 1E5-35 同志社大学(京都府、京田辺市)

伊藤昌樹、板崎真澄、中沢 浩、インジウム配位子を有する鉄錯体を用いたニト

リル化合物の触媒的ダブルヒドロシリル化反応の開発、2015年10月13日-15日 第5回CSJ化学フェスタ2015 P5-049 タワーホール船堀(東京都、江戸川区) 伊藤昌輝、板崎真澄、中島 覚、中沢 浩、インジウム-鉄混合金属錯体を配位子として用いたニトリルの選択的ダブルヒドロシリル化反応によるジシリルアミン合成反応、2015年9月7日-9日 第62回有機金属化学討論会 3P-08 関西大学(大阪府、吹田市)

早坂和将、鎌田幸司、中沢 浩、イミノピリジン鉄錯体による触媒的オレフィンのヒドロシリル化反応、2015年9月7日-9日 第62回有機金属化学討論会 02-12 関西大学(大阪府、吹田市)

H. Nakazawa, Effective Dehydrogenation of Alcohol Catalyzed by Iron Complexes. 2nd World Chemistry Conference, Toronto, Canada (2016. 8. 8-10) (Keynote Lecture)

K. Fukumoto, A. Sakai, H. Nakazawa, Synthesis of Amine and Imine from Thioamide through the Desulfurization by Hydrosilane with the Help of an Iron Complex. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA (2015. 12. 15-20)

M. Itazaki, Y. Shigesato, N. Tsuchida, K. Takano, H. Nakazawa, R/X Exchange Reaction on Pd and Pt Complexes with Phosphine Ligand, cis-[MR₂{P(MeNCH₂)₂X₂}] (M = Pd, Pt) via an Intermediate of Phosphenium Complex. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA (2015. 12. 15-20)

M. Ito, M. Itazaki, S. Nakashima, H. Nakazawa, Formation of Indium-iron Complexes and the Catalytic Activity toward Double Hydrosilylation of Nitriles. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA (2015. 12. 15-20)

H. Nakazawa, Selective Bond Formation between Hetero Atoms Catalyzed by a Transition Metal Complex. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA (2015. 12. 15-20) (Inor 1226, Invited Speak)

H. Nakazawa, C=S Double Bond Cleavage Catalyzed by an Iron Complex. 5th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry, Rio de Janeiro, Brazil (2015. 10. 18-22) (Invited Speak)

H. Nakazawa, Dehydrogenation of Alcohol Catalyzed by Iron Complexes. 5th Asian Conference on Coordination Chemistry, Hong Kong, China (2015. 7. 12-16)

〔図書〕(計2件)

中沢 浩、松坂裕之監修、遊タイム出版、高校生・化学宣言 PART8、2015、215 ページ

中沢 浩、松坂裕之監修、遊タイム出版、高校生・化学宣言 PART9、2016、223 ページ

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称: 水素化ケイ素化合物の製造方法

発明者: 中沢 浩、阿部 剛

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-46220

出願年月日: 2016年3月9日

国内外の別: 国内

名称: 鉄錯体化合物とそれを用いた有機ケイ素化合物の製造方法

発明者: 中沢 浩、早坂和将、佐藤一彦、島田 茂

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/068329

出願年月日: 2016年6月21日

国内外の別: 国外

名称: 鉄錯体触媒を用いたヒドロシランの脱水素縮合反応によるポリシランの製造方法

発明者: 中沢 浩、早坂和将、西村峻也、島田 茂、佐藤一彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-241493

出願年月日: 2016年12月13日

国内外の別: 国内

名称: 鉄錯体触媒を用いたカルボニル化合物のヒドロシリル化反応によるアルコキシシランの製造方法

発明者: 中沢 浩、早坂和将、泉森陽介、島田 茂、佐藤一彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2017-011219

出願年月日: 2017年1月25日

国内外の別: 国内

取得状況(計1件)

名称: 有機ケイ素化合物の製造方法

発明者: 中沢 浩、五十嵐正安、中島裕美子、島田 茂、佐藤一彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 公開 2015-155387

取得年月日: 2015年8月27日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/cc/index.htm>

1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中沢 浩 (NAKAZAWA HIROSHI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00172297

(2) 研究分担者

板崎 真澄 (ITAZAKI MASUMI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60382032

鎌田 幸司 (KAMATA KOUJI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・特任講

師

研究者番号：20713902