

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550044

研究課題名(和文) 遷移金属錯体の特性を活かした新規なケイ素-ケイ素結合形成反応の開発

研究課題名(英文) Development of Novel Silicon-Silicon Bond Formation Reaction with Transition Metal Complexes

研究代表者

菅野 研一郎 (Kanno, Ken-ichiro)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：20360951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属触媒の存在下、アルキルグリニャール試薬による還元反応を用いることで、ジクロロオリゴシランの部分還元反応が高選択的に進行し、対応するクロロ(ヒドロ)オリゴシランが良好な収率で生成することを見出した。グリニャール試薬のアルキル基が、1級、2級の場合は良い結果が得られたが、3級の場合には反応性が顕著に低下した。得られたクロロ(ヒドロ)オリゴシランに対し有機リチウム試薬、またはグリニャール試薬を作用させることで、そのヒドロシラン部位を残したままで、クロロシラン部位に一連の有機置換基を導入することができた。本成果は、有機ケイ素クラスター合成におけるビルディングブロックの供給法として有用である。

研究成果の概要(英文)：The transition metal-catalyzed monoreduction of dichlorooligosilanes with alkyl Grignard reagents proceeds with high selectivity to afford the corresponding chloro(hydro)oligosilanes in good yields. The satisfactory results were obtained from the reactions with the primary or secondary alkyl Grignard reagents, whereas that with the tertiary alkyl Grignard reagents proceed very sluggishly. Thus obtained chloro(hydro)oligosilanes were successfully introduced a variety of organic substituents by means of the corresponding organolithium or Grignard reagents. These results show the importance of this method to supply the building blocks for organosilicon clusters.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機元素化学

キーワード：オリゴシラン ヒドロシラン 有機ケイ素クラスター

1. 研究開始当初の背景

両端に異なる官能基を有するオリゴシランは、有機ケイ素クラスター化合物、プッシュプル型オリゴシランなど、興味深い物性を持つ有機ケイ素化合物合成のビルディングブロックとして重要である。しかし、その合成法には様々な制約があり容易ではなかった。

一般にそのようなオリゴシランは、ハロシランと官能基化されたシリルアニオンの反応から合成される。より簡便な方法として、対称的に官能基化されたオリゴシランの非対称化による合成法が考えられるが、あまり一般的ではなかった。これまでに報告されている例としては、1992年の九内、石川らによるハロゲン化銅を用いた1,2-ジヒドロジシランの部分ハロゲン化反応や、ジクロロオリゴシランの部分還元反応が知られていた。特に後者では、ジヒドロ体も副生しており、選択性が十分ではなかった。

アルキル Grignard 試薬と遷移金属触媒を用いる還元反応は、温和な条件でクロロシランをヒドロシランに変換できることが以前から知られている。しかし今までこの反応はモノシランだけに適用されており、オリゴシランの非対称化に適用された例は報告されていなかった。

2. 研究の目的

ジクロロオリゴシランは、オリゴシラン合成の出発物質として、入手が容易である。これを高選択的に部分還元すれば、ヒドリド基とクロロ基をそれぞれ末端に有した非対称官能基化されたオリゴシランが得られるはずである。それぞれ異なる置換反応を施すことで、非対称置換オリゴシランへ変換可能な前駆体であり、有機ケイ素クラスターの合成に有用な中間体になると考えられる。そこで本研究では、アルキル Grignard 試薬と遷移金属触媒を用いた温和な還元反応を用いた非対称置換オリゴシランの新規な合成法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

非対称官能基化オリゴシラン合成の一般的な操作法：1-クロロ-1,1,2,2-テトライソプロピルジシラン(2)の合成

三方コック、かくはん子を備えた 200 mL 二口フラスコを減圧下で加熱乾燥し、アルゴン雰囲気にした。これにジエチルエーテル (60 mL)、四塩化チタン (198 mg、1.04 mmol)、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトライソプロピルジシラン (3.67 g、12.3 mmol) を入れて、0 °C に冷却し、イソプロピルマグネシウムの 1.00 M ジエチルエーテル溶液 (20 mL、20 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温で一晩かくはんした。反応はガスクロマトグラフィ (50 ~ 300 °C、16 °C/min) で追跡し、原料の消失を確認した。反応混合物にヘキサンを加えて塩を析出させ、吸引ろ過をし、ろ液をエバポレ

ートした。残さをクーゲルローア (1 mmHg、170 ~ 180 °C) で蒸留すると、化合物 2 が無色の液体として 2.88 g (89%) 得られた。

4. 研究成果

ブチル Grignard 試薬と種々の遷移金属触媒を用いて 1,2-ジクロロジシラン 1 の部分還元を検討した。Grignard 試薬を 3.2 当量、遷移金属触媒を 10 mol% 用い、生成物はガスクロマトグラフィで分析した (表 1)。二塩化チタンを触媒に用いた場合は、反応が 1 時間で完結し、97% という高い収率でモノヒドロ体 2 が生成した (反応 1)。四塩化チタンや四塩化ジルコニウムを用いると、やや反応性は低下したが、モノヒドロ体 2 が高い収率で得られた (反応 2、3)。一方、ニオブやクロム化合物を触媒にしたときには、反応性が大きく低下した (反応 4、5)。さらに、コバルトやニッケルのような後周期金属を触媒にしたときには、24 時間反応を行っても、原料 1 が大部分未反応のまま残った (反応 6、7)。以上の結果から、前周期の遷移金属触媒を用いると、非常に高い反応性と選択性が得られることがわかった。

表 1. 種々の金属触媒を用いた反応

反応	触媒	時間 / h	GC 収率 / %	
			1	2
1	Cp ₂ TiCl ₂	1	1	97
2	TiCl ₄	3	5	95
3	ZrCl ₄	6	11	89
4	NbCl ₅	24	0	98
5	CrCl ₃	24	35	65
6	CoCl ₂	24	93	7
7	NiCl ₂	24	90	10

四塩化チタンを触媒として、Grignard 試薬のアルキル基の効果を検討した (表 2)。3.2 当量のブチル Grignard 試薬を用いた場合は、反応は 3 時間でほぼ終了したが (反応 1)、1.6 当量を用いた場合は 1 日近くかかった (反応 2)。

表 2. Grignard 試薬のアルキル基の効果

反応	R	RMgCl (equiv.)	時間 / h	GC 収率 / %	
				1	2
1	Bu	3.2	3	5	95
2	Bu	1.6	21	0	100
3	i-Pr	3.2	4.5	0	98
4	i-Bu	3.2	4	1	97
5	t-Bu	3.3	24	14	86

イソプロピルまたはイソブチル Grignard 試薬を用いた場合は、ブチル Grignard 試薬と同程度の反応性を示した (反応 3、4)。これに対し、*tert*-ブチル Grignard 試薬を用いた場合は、反応が著しく遅くなり、24 時間かくはんしても

反応が終了しなかった(反応 5)。これは *tert*-ブチル基の立体障害が反応性を低下させているためと考えられる。これらの結果から、Grignard 試薬のアルキル基を変えることによって、反応性を制御できることがわかった。

四塩化チタンを触媒として、メチル置換ジクロロオリゴシランを用いて反応を行なった(表 3)。1,2-ジクロロジシラン 1 に対し良好な結果であった反応条件を 1,3-ジクロロトリシラン 3 に適用したところ、目的のモノヒドロ体 6 は全く得られず、ジヒドロ体 4 やブチル置換体 5 が生成した(反応 1)。これはケイ素上の置換基がメチル基の場合は、イソプロピル基の場合に比べて反応性が高くなったためと考えられる。還元剤をイソプロピル Grignard 試薬に変えると、Grignard 試薬による置換生成物は生成しなかったが、ジヒドロ体 4 のみが生成した(反応 2)。Grignard 試薬を 2 当量に減らし、反応時間を 3 時間に短縮したところ、目的とするモノヒドロ体 6 を高収率で得ることができた(反応 3)。

トリシラン 3 の場合と同様に、1,4-ジクロロテトラシラン 7 の場合にも目的とするモノヒドロ体 8 を良好な収率で得ることができた(反応 4)。さらに、1,2-ジクロロジシラン 9 の場合には、還元剤としてさらにかさ高い *tert*-ブチル Grignard 試薬を用いると、良好な収率および選択性で目的物 10 が生成した(反応 5)。以上の結果から、ケイ素上の置換基がメチル基になって反応性が高くなっても、用いる Grignard 試薬のアルキル基や当量、反応時間を制御すると、選択的に部分還元反応が進行することがわかった。

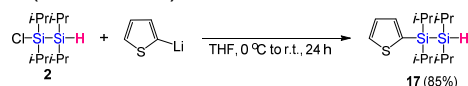
表 3. 種々のオリゴシランの部分還元反応

反応	オリゴシラン	R	RMgCl /equiv.	時間/h	生成物, GC収率 ^{a)}
1		Bu	4	24	
2	3	<i>i</i> -Pr	4	24	4, 90
3	3	<i>i</i> -Pr	2	3	
4		<i>i</i> -Pr	2	3.5	
5		<i>t</i> -Bu	2	6.5	
6		<i>i</i> -Pr	3	6	
7		<i>i</i> -Pr	2	20	
8	Ph ₂ SiCl ₂	<i>t</i> -Bu	4	48	Ph ₂ SiH ₂ (52)

官能基を塩素ではなくアルコキシ基に変えた 1,2-ジメトキシジシラン 11 の場合は、やや選択性が落ちるが、目的物 12 を得ることが

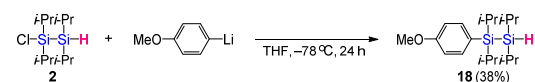
できた(反応 6)。ケイ素原子の間を炭素鎖で架橋した 1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン(14)を用いた場合は選択性が化合物 7 に比べてはるかに低かった(反応 7)。モノシランであるジクロロジフェニルシランを用いた場合には、塩素がすべて還元されたジフェニルシランが中程度の収率で得られた(反応 8)。この理由はモノシランでは塩素が一つ還元されたときにケイ素上の立体障害が小さくなるため、モノヒドロ体の反応性が高くなり、ジヒドロ体を得られたと考えられる。

クロロヒドロジシラン 2 とチエニルリチウムを 0 °C で反応させたところ、対応するチエニルヒドロジシラン 17 が 85% の収率で得られた(スキーム 1)。



スキーム 1

また、クロロヒドロジシラン 2 と 4-メトキシフェニルリチウムを -78 °C で反応させたところ、対応するメトキシフェニルヒドロジシラン 18 が 38% の収率で得られた(スキーム 2)。



スキーム 2

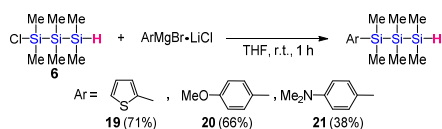
これらの結果から、リチウム試薬を用いると、ヒドロシラン部位を保持したまま、クロロシラン部位へ置換基を導入できることがわかった。

同様にしてクロロヒドロトリシラン 6 とチエニルリチウムを反応させたところ、目的のチエニルヒドロトリシラン 19 は得られず、化合物 6 のケイ素鎖が切断された化合物が複数得られた。この結果から、ケイ素上の置換基がメチル基である化合物 4 の場合、リチウム試薬ではケイ素鎖を切断してしまうことがわかった(スキーム 3)。ケイ素鎖が切断した理由はリチウム試薬の反応性が高すぎたためであると考えられる。



スキーム 3

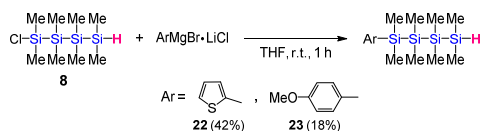
そのため、リチウム試薬よりも反応性の低い Grignard 試薬による反応を試みた。Knochel らによって報告された、1 当量の塩化リチウムを加えて調製したチエニル Grignard 試薬をクロロヒドロトリシラン 4 と反応させたところ、目的のチエニルヒドロトリシラン 5 を 57% の収率で合成することができた。4-メトキシフェニル基や 4-ジメチルアミノフェニル基の場合も目的のトリシラン 6、7 をそれぞれ 66% と 38% の収率で得ることができた(スキーム 4)。



スキーム 4

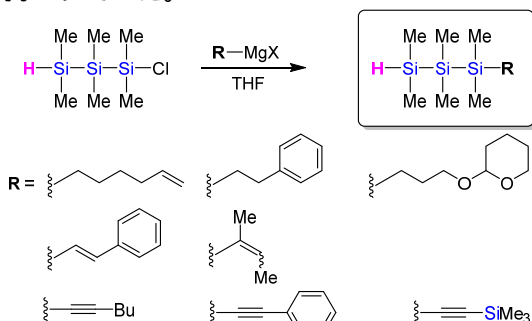
この結果から、ケイ素上の置換基がメチル基の場合には、リチウム試薬ではなく、Grignard 試薬を用いると、ヒドロシラン部位を保持したまま、クロロヒドロオリゴシランに置換基を導入できることがわかった。

さらにケイ素鎖の長いクロロヒドロテトラシラン 8 の場合にも置換基の導入を検討した。その結果、2-2 節と同様に、チエニル基と 4-メトキシフェニル基を導入したテトラシラン 9、10 をそれぞれ 42% と 18% の収率で得ることができた(スキーム 5)。この結果から、トリシランの場合に比べて収率は低下するが、アリール Grignard 試薬を用いてクロロシラン部位に置換基を導入できることがわかった。



スキーム 5

さらに、アリール基以外の置換基も導入できることがわかった(スキーム 6)。反応は室温、もしくは 60 で速やかに進行し、1 時間で完結した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することで、一連の非対称置換トリシランが得られた。アルキル基としては、末端に炭素-炭素二重結合、フェニル基、アセタール部位を有するものを合成した。アルケニル基では、スチリル基、2-ブテン-2-イル基のように、1 置換および 2 置換アルケンをも有するものを合成した。アルキニル基では、1-ヘキシニル、フェニルエチニル、トリメチルシリルエチニル基が置換したトリシランを合成した。いずれの場合も、ケイ素-ケイ素結合が切断されたような副生成物は確認されず、ヒドロシラン部位も保持されていた。



スキーム 6

これらの結果により、本手法が種々のケイ素クラスターのビルディングブロック合成法として有用であることが示された。

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 2 件)

- (1) K. Kanno, Y. Maemura, N. Kobayashi, and S. Kyushin, Synthesis of Silyl-Substituted Anthracene Derivatives via Birch-Type Silylation, *Chem. Lett.*, **42**, 112-114, (2013). 査読有り.
- (2) K. Kanno, Y. Niwayama, S. Kyushin, "Selective catalytic monoreduction of dichlorooligosilanes with Grignard reagents", *Tetrahedron Lett.*, **54**, 6940-6943 (2013). 査読有り.

〔学会発表〕(計 2 3 件)

- (1) K. Kanno, Y. Maemura, N. Kobayashi, A. Tsurusaki, S. Kyushin, "Introduction of Silyl Groups on Anthracene via Birch-Type Silylation", The 15th Asian Chemical Congress, Singapore, 2013/8/22.
- (2) K. Kanno, Y. Niwayama, S. Kyushin, "Selective Monoreduction of Dichlorooligosilanes by Grignard Reagents and Transition Metal Catalysts", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, Abstract PP-030, Beijing (China), 2013/12/3.
- (3) K. Kanno, "Synthesis of Silyl-Substituted Anthracenes via Reductive Silylation", International Symposium on Frontiers of Organometallic Chemistry, Beijing (China), 2013/12/5. 招待講演
- (4) 設楽大介, 菅野研一郎, 代龍之介, 浅見太一, 久新莊一郎, 「9,10-ジアルキニルアントラセンの還元的シリル化によるシリル置換ピアレノ類の合成と反応」, 第 60 回有機金属化学討論会, P3B-33, 東京, 2013/9/14.
- (5) 設楽大介, 菅野研一郎, 代龍之介, 浅見太一, 久新莊一郎, 「還元的シリル化 - 脱シリル化を用いたアントラセン誘導体の立体選択的な合成」, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 P3-21 東京 2013/10/22.
- (6) 設楽大介, 代龍之介, 浅見太一, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 「還元的シリル化 - 脱シリル化による 9-アルケニル-10-アルキニルアントラセン誘導体の立体選択的合成」, 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, P048, 箱根, 2013/10/25.
- (7) 設楽大介, 代龍之介, 浅見太一, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 「還元的シリル化 - 脱シリル化による 9-アルケニル-10-アルキニルアントラセン誘導体の立体選択的合成」, 平成 25 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-31, 高崎, 2013/12/4.

- (8) 設楽大介, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 「還元的シリル化を用いた 9,10-ジアルキニルアントラセンの立体選択的変換反応」, 第 94 回日本化学会春季年会, 2C2-44, 名古屋, 2014/3/28.
- (9) 菅野研一郎, 喜多光, 久新莊一郎, 「Birch 型シリル化によるアントラセンへのシリル基の付加反応第 94 回日本化学会春季年会」, 第 94 回日本化学会春季年会, 2A2-47, 名古屋, 2014/3/28.
- (10) Y. Niwayama, K. Kanno, and S. Kyushin, “Synthesis of Unsymmetrically Functionalized Oligosilanes via Catalytic Partial Reduction of Dichlorooligosilanes”, The 4th Asian Silicon Symposium, Abstract PO-076, Tsukuba (Japan), 2012/10/22.
- (11) S. Hirose, K. Kanno, and S. Kyushin, “Synthesis and Properties of 9,9-Dialkoxy-9-silafluorenes”, The 4th Asian Silicon Symposium”, Abstract PO-021, Tsukuba (Japan), 2012/10/22.
- (12) Y. Niwayama, K. Kanno, and S. Kyushin, “Synthesis of Unsymmetrically Functionalized Oligosilanes via Catalytic Partial Reduction of Dichlorooligosilanes”, The 2nd International Symposium on Element Innovation, Abstract P32, Kiryu (Japan), 2012/10/19.
- (13) S. Hirose, K. Kanno, and S. Kyushin, “Synthesis and Properties of 9,9-Dialkoxy-9-silafluorenes”, The 2nd International Symposium on Element Innovation, Abstract P33, Kiryu (Japan), 2012/10/19.
- (14) 庭山夕佳, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 第 58 回有機金属化学討論会, 「ジクロロオリゴシランの触媒的部分還元反応を用いた非対称置換オリゴシランの合成」, P3C-33, 大阪, 2012/9/15.
- (15) 廣瀬聖, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 「9,9-ジアルコキシ-9-シラフルオレンの合成」, 構造, および物性, 平成 24 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-44, 前橋, 2012/12/8.
- (16) 廣瀬聖, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 「9,9-ジアルコキシ-9-シラフルオレンの合成, 光物性及び反応」, 第 93 回日本化学会春季年会, 4B3-16, 草津, 2013/3/25.
- (17) 菅野研一郎, 小林尚高, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 「Birch 型シリル化によるアントラセンのポリシリル化反応」, 第 93 回日本化学会春季年会, 2F1-15, 草津, 2013/3/23.
- (18) Satoshi Hirose, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, “Intramolecular Cyclization of Silyl-Substituted Dienes Directed toward Regioselective Synthesis of Cyclophanes”, The 1st International Symposium on Element Innovation, Abstract P4, Kiryu (Japan), 2011/12/9.
- (19) 庭山夕佳, 菅野研一郎, 久新莊一郎, Grignard 試薬と遷移金属触媒を用いたジクロロオリゴシランの部分還元反応, 日本化学会第 5 回関東支部大会, 2B7-05, 東京, 2011/8/31.
- (20) 廣瀬聖, 菅野研一郎, 久新莊一郎, シリル置換ジインの環化付加反応を用いたシクロファンの選択的合成, 日本化学会第 5 回関東支部大会, PA1b007, 東京, 2011/8/31.
- (21) 庭山夕佳, 菅野研一郎, 久新莊一郎, Grignard 試薬と遷移金属触媒によるジクロロオリゴシランの選択的還元反応, 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, P51, 神戸, 2011/10/21.
- (22) 廣瀬聖, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 9,9-ジアルコキシ-9-シラフルオレンの合成と反応, 第 92 日本化学会春季年会, 1PB-028, 横浜, 2012/3/25.
- (23) 庭山夕佳, 菅野研一郎, 久新莊一郎, ジクロロ, またはジアルコキシオリゴシランの部分還元反応を用いた非対称置換オリゴシランの合成, 第 92 日本化学会春季年会, 4H1-01, 横浜, 2012/3/28.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 研一郎 (KANNO KENICHIROU)
群馬大学・理工学研究院・准教授
研究者番号: 20360951