

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750053

研究課題名（和文） 二種類の活性結合を持つ新しい金属／ケイ素錯体の反応性の解明と触媒への応用

研究課題名（英文） Elucidation of reactivity of new metal/silicon complexes having two types of labile bond and their application as catalysts

研究代表者

小室 貴士（KOMURO TAKASHI）

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20396419

研究成果の概要（和文）：

ケイ素と二つの芳香環炭素が η^3 -型で金属に配位する特異な結合様式を持つ、 η^3 - α -シラベンジル錯体（モリブデン錯体 **1**、タングステン錯体 **2**）の反応性および触媒活性に関する研究を行ない、次の成果が得られた。(1) 錯体 **1, 2** と有機分子（アルコール、ケトン、アルデヒド、アルケン）との反応を行ない、当該錯体の金属-炭素結合あるいはケイ素-炭素結合のいずれかが切断されて反応が進行することを明らかにした。(2) 錯体 **1** が不飽和有機分子のヒドロシリル化に対し触媒活性を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

Reactivity and catalytic activity of η^3 - α -silabenzyl complexes (molybdenum complex **1** and tungsten complex **2**) bearing a unique η^3 -coordination of silicon and two aromatic carbons to the metal center were studied, and we obtained the following results. (1) Reactions of complexes **1, 2** with organic molecules (alcohol, ketones, aldehydes, and alkenes) were examined, and we found that the reactions proceed through cleavage of metal-carbon bonds or a silicon-carbon bond of these complexes. (2) We also revealed that complex **1** shows catalytic activity for hydrosilylation of unsaturated organic molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000 円	1,080,000 円	4,680,000 円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

 キーワード：金属／ケイ素錯体、 η^3 - α -シラベンジル錯体、モリブデン錯体、タングステン錯体、ケイ素-炭素結合切断、反応機構、触媒反応、ヒドロシリル化

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を用いた有機ケイ素化合物の変換反応（ヒドロシリル化反応など）は、有機合成に広く利用されている。この反応では、ケイ素-典型元素結合の形成・切断が錯体触媒によって促進されており、鍵中間体として金属／ケイ素錯体（金属-ケイ素単結合を持つシリル錯体や金属=ケイ素二重結合を持つシリレン錯体など）を経由すると考えられている。したがって、金属／ケイ素錯体

の反応性を詳細に解明する基礎研究は、その成果が有機ケイ素化合物の合成に関する応用研究の発展（既知の合成反応の機構解明と改良、新しい合成法の開発）に直結するので、学術的意義が大きい。

申請者らはこれまでに、金属／ケイ素錯体の反応性の解明を目的として、シリル錯体およびシリレン錯体の合成と反応について研究を行ってきた。その研究過程において、最近、新しい金属／ケイ素錯体である η^3 - α -

シラベンジル錯体 (中心金属: モリブデン (1), タングステン (2)) を合成した。当該錯体は, ケイ素と二つの芳香環炭素の三つの原子が η^3 型で金属に配位する従来に無い結合様式を持つ。

得られた錯体 **1, 2** と含窒素有機分子 (ピリジン, ニトリル) との反応に関する研究結果から, η^3 - α -シラベンジル錯体が開裂し易い二種類の活性結合 (ケイ素-炭素結合と金属-炭素結合) を有しており, シリレン錯体と配位不飽和シリル錯体の両方の合成等価体として働くことがわかった。

さらに, 当該錯体の中心金属の違いによって反応性が変化することを見出した。すなわち, モリブデン錯体 **1** と 4-(ジメチルアミノ)ピリジンの反応では, 金属-炭素結合の開裂 (配位芳香環炭素の解離) を経て (ピリジン) シリル錯体が得られたのに対し, タングステン錯体 **2** との同反応では, ケイ素-炭素結合切断を起こし, (アリール)シリレン錯体が得られた。

2. 研究の目的

上述のように η^3 - α -シラベンジル錯体は, 配位不飽和シリル錯体とシリレン錯体の両方の合成等価体となる。したがって, シラベンジル錯体 **1, 2** と各種有機分子との反応生成物を調べることで, 従来シリル錯体やシリレン錯体が活性種として推定されてきた有機ケイ素化合物変換反応の機構を理解するために有用な実験的知見が得られると考えられる。

そこで本研究では, 錯体 **1, 2** の反応性に関する研究を進展させ, より広範囲な種類の有機分子との反応を実施する。

また, 錯体 **1, 2** 自身が上記の変換反応に対して触媒活性を示す可能性がある。そこで, 本研究ではさらに, **1, 2** と有機分子との化学量論反応の結果に基づき, **1, 2** を触媒とした当該有機分子の変換反応 (例: 不飽和有機分子のヒドロシリル化) の開発についても検討する。

3. 研究の方法

本研究では, 上記の研究目的に基づき, η^3 - α -シラベンジル錯体 (η^3 -C₅Me₅) M(CO)₂{ η^3 (Si, C, C)-Si(*p*-Tol)₃} (M = Mo (1), W (2); *p*-Tol = 4-C₆H₄Me) の反応性に関する研究を進展させるとともに, 同錯体を触媒とした反応を開発することを目指した。具体的な研究方法を下記 (1), (2) に列記する。

(1) 錯体 **1, 2** と各種有機分子 (アルコール, ケトン, アルデヒド, アルケン) との反応を行なう。得られた生成物を単離し, 各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析によってその分子構造を明らかにする。反応機構について考察し, 基質の種類や中心金属の違いに

よって, ケイ素-炭素結合切断 (シリレン錯体の生成, 図 1-経路 A) と金属-炭素結合切断 (シリル錯体の生成, 図 1-経路 B) のどちらを経て反応が進行するのかを明らかにする。

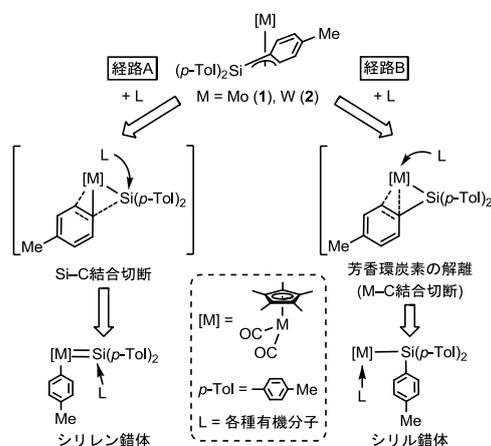


図 1 η^3 - α -シラベンジル錯体 **1, 2** の期待される反応性

(2) (1) で得られた知見に基づき, η^3 - α -シラベンジル錯体 **1, 2** を触媒とした有機ケイ素化合物の変換反応を開発する。例えば, 触媒量 (5-10 mol%) の **1, 2** 存在下で, 不飽和有機分子 (ケトン, アルデヒド, アルケン) とアリール基を持つヒドロシランとを反応させ, C=O あるいは C=C 結合のヒドロシリル化が進行するかを調べる。反応を NMR スペクトルで追跡し, 反応条件 (時間, 温度等) を明らかにするとともに, 生成物を同定し収率を求めることで反応の選択性について調べる。また, 触媒反応の機構について考察する。

4. 研究成果

(1) η^3 - α -シラベンジル錯体のアルコールに対する反応性の解明

錯体 **1, 2** と 2-ヒドロキシピリジンとを反応させたところ, どちらの場合もシラベンジル配位子のケイ素-炭素結合切断が起こり, トルエンの脱離を伴い, M-Si-O-C-N 五員環構造を持つピリジルオキシシリル錯体 **3** が生成した (図 2)。

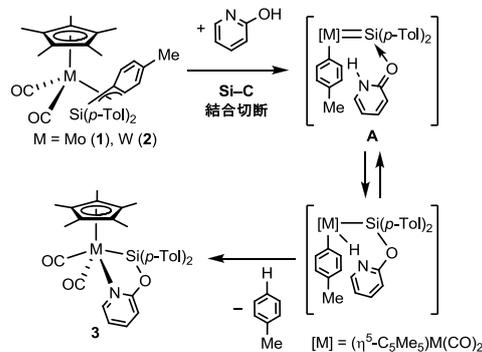


図 2 錯体 **1, 2** と 2-ヒドロキシピリジンとの反応

この反応は、2-ヒドロキシピリジンのピリドン型互変異体が **1, 2** のケイ素上を求核攻撃し、ケイ素-炭素結合が切断された(アリール)シリレン錯体 **A** の生成を経て進行すると考えられる (図2)。

また、本反応は、モリブデン錯体 **1** において初めてケイ素-炭素結合が切断された例であり、**1** がシリレン錯体の合成等価体として働くことが分かった。

上記の結果を触媒反応に応用することで、ケイ素上のアリール基をアルコキシ基に変換する新しい反応が開発できる可能性がある。そこで当該反応の開発を目指し、今後、触媒量の錯体 **1, 2** を用いたアリール(ヒドロ)シランとアルコール(2-ヒドロキシピリジンなど)との反応について検討する予定である。(2) η^3 - α -シラベンジル錯体のケトンに対する反応性の解明と触媒反応への応用

モリブデン錯体 **1** とアセトンとを反応させると、アセトンの C=O 二重結合の切断が起こり、プロペン、シラノール $\text{HOSi}(\rho\text{-Tol})_3$ および未同定生成物の混合物が生成した (図3)。この反応では、**1** の配位芳香環炭素が解離しアセトンが配位したシリル錯体 **B** が生成した後、Mo-Si 結合に C=O 二重結合が挿入することで進行すると考えられる。

次に、モリブデン錯体 **1** とベンジリデンアセトンとの反応では、 η^3 -シロキシアリル錯体 **4** が高収率で得られた (図3)。一方、タングステン錯体 **2** にベンジリデンアセトンを反応させると、C=O 結合切断が起こり、 $\{\eta^4\text{-メチル(スチリル)ケトン}\}$ (シロキシ)錯体 **5** が主に生成した (図3)。いずれの場合も、シラベンジル配位子の配位芳香環炭素の解離によるシリル錯体 **B** の生成を経て反応が進行すると考えられるが、中心金属の違いにより最終生成物が変化する興味深い知見が得られた。

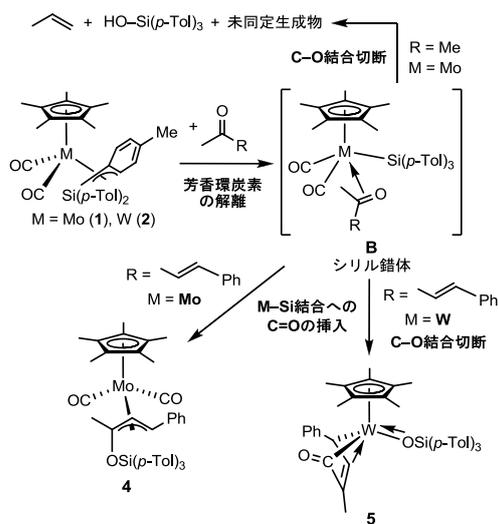


図3 錯体**1,2**とケトンとの反応

さらに、触媒量(5 mol%)の錯体 **1** 存在下で

アセトンと第三級シラン $\text{HSiMe}_2(\rho\text{-Tol})$ との反応を行なったところ、C=O 二重結合のヒドロシリル化が進行し、イソプロポキシシラン $i\text{-PrOSiMe}_2(\rho\text{-Tol})$ が主生成物として得られた。したがって、シラベンジル錯体 **1** が C=O 結合のヒドロシリル化に対し触媒活性を示すことが分かった。

(3) η^3 - α -シラベンジル錯体のアルデヒドに対する反応性の解明と触媒反応への応用

モリブデン錯体 **1** とアルキル置換基を持つアルデヒド RCHO ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) とを反応させると、**1** の配位芳香環が解離し金属-ケイ素結合にアルデヒドの C=O 二重結合が挿入することで、Mo-C-O 三員環錯体 **6** が生成した (図4; $\text{R} = i\text{-Pr}$ の場合、二種類のジアステレオマーの混合物が生成)。本研究結果は、金属/ケイ素錯体とアルデヒドとの反応により酸素上がシリル化された M-C-O 三員環錯体を単離・構造解析した初めての例である。

錯体 **6** は熱的に不安定であり、溶液中、室温で一酸化炭素が分子間で移動し三員環の C-O 結合に挿入する従来に無い反応を起こし、 η^3 -オキサリル錯体 **7** が生成することを発見した (図4)。したがって、三員環錯体 **6** は反応活性な C-O 結合を持つことが明らかとなった。本反応は、今後、有機ケイ素化合物の新しい変換に応用できる可能性があり、学術的価値が大きいと考えられる。

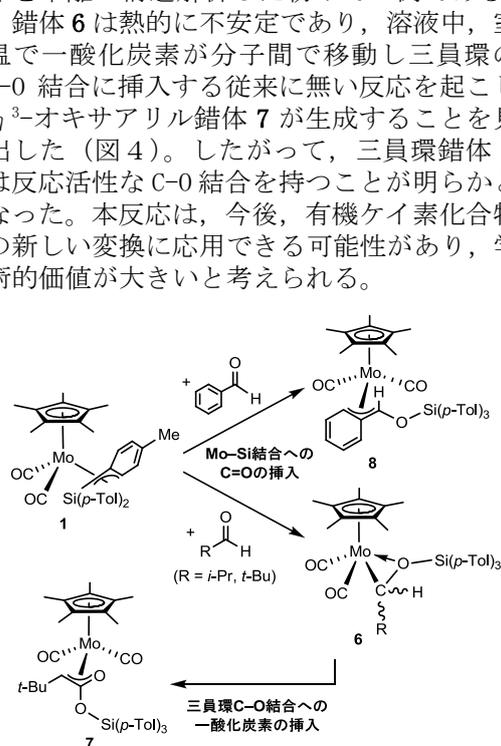


図4 錯体**1**とアルデヒドとの反応

一方、**1** とアリール置換基を持つベンズアルデヒドとの反応では、 η^3 -シロキシベンジル錯体 **8** が得られた (図4)。したがって、アルデヒドの置換基の種類に依存して、異なる反応生成物が得られることが分かった。

次に、5 mol%の錯体 **1** 存在下、アルデヒド RCHO ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$) と第三級シラン HSiMe_2Ar ($\text{Ar} = \text{Ph}, \rho\text{-Tol}$) とを反応させると、C=O 結合のヒドロシリル化が触媒的に進行し、アルコキシシラン $\text{RCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ar}$ が主生成物として得られた。

前述の化学量論反応の結果 (図4) から、この触媒反応は、三員環錯体 (**6** およびその類

縁体 $6'$ あるいは η^3 -シロキシベンジル錯体(8 およびその類縁体 $8'$)を中間体として經由して進行すると考えられる。すなわち、図5に示したように、(i) シラベンジル錯体とアルデヒドとの反応によるシリル錯体 C を經由した錯体 $6, 6'$ あるいは $8, 8'$ の生成、(ii) $6, 6'$ あるいは $8, 8'$ とヒドロシランとの反応(Si-H 酸化的付加)によるアルキル(ヒドリド)シリル錯体 D の生成、および、(iii) C-H 還元的脱離によるアルコキシシランの生成とシラベンジル錯体(錯体 1 の類縁体 $1'$)の再生により触媒サイクルが形成されると考えられる。

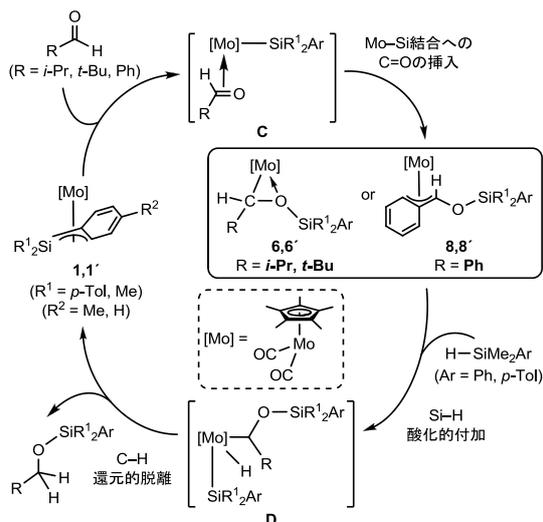


図5 錯体 1 を触媒としたアルデヒドのヒドロシリル化の可能な機構

上記の研究結果は、金属/ケイ素錯体を触媒としたアルデヒドのヒドロシリル化における中間体の構造を実験的に明らかにした点で大きな意義があり、反応機構の理解のために重要な知見を与えるものと考えられる。

今後、タングステン錯体 2 についても、アルデヒドとの化学量論反応の検討および触媒反応への応用について検討し、モリブデン錯体 1 との反応性の比較を行なう予定である。(4) η^3 - α -シラベンジル錯体のアルケンに対する反応性の解明と触媒反応への応用

錯体 1 にアルケン $RCH=CH_2$ ($R = n\text{-Bu, Ph}$)を反応させると、 1 の配位芳香環炭素の解離を伴い Mo-Si 結合に C=C 二重結合が挿入し、ビニル基の末端炭素上が選択的にシリル化された生成物が得られた。すなわち、 1 と1-ヘキセンとの反応ではC-Hアゴスチック相互作用を持つと考えられるアルキル錯体 9 (各種スペクトルの測定結果に基づき分子構造を推定)が得られたのに対し、 1 とスチレンとの反応では η^3 -ベンジル錯体 10 が得られた(図6)。したがって、 1 とアルデヒドとの反応の場合(前述)と同じように、アルケンの置換基(アルキル基とアリール基の違い)に依存して、異なる反応生成物が得られること

が分かった。

また、10 mol%の錯体 1 存在下、1-ヘキセンと $H\text{SiMe}_2\text{Ph}$ との反応を行ない、 1 がC=C結合のヒドロシリル化に対して触媒活性を示すことを明らかにした。

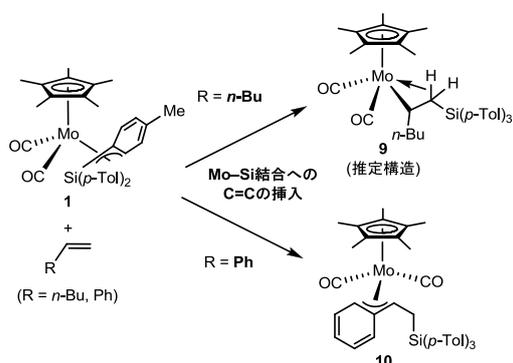


図6 錯体 1 とアルケンとの反応

(2)-(4)に述べた結果から、 η^3 - α -シラベンジル錯体が、不飽和有機分子に対する高い反応性を有しており、C=O結合およびC=C結合のヒドロシリル化に対して触媒活性を示すことがわかった。また、これらの反応では、シラベンジル配位子の芳香環炭素の解離、および、金属-ケイ素結合への不飽和有機分子の挿入が選択的に起こることが分かった。

したがって、シラベンジル錯体が他の不飽和結合(C=N結合等)のヒドロシリル化に対しても触媒活性を示す可能性がある。今後、他の種類の不飽和有機分子と錯体 $1, 2$ との反応について検討し、当該錯体の反応性および触媒活性に関する研究をさらに発展させる予定である。

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3件)

(1) 小室 貴士, 菅野 雄斗, 飛田 博実, Synthesis, Structure, and Reactions of a (η^3 - α -silylbenzyl)molybdenum Complex: A Synthetic Equivalent of a Coordinatively Unsaturated Silyl Complex, Organometallics, 査読有, 32 巻, 2013 年, 2795-2803

DOI: 10.1021/om400225j

(2) 鈴木 鋭二, 小室 貴士, 菅野 雄斗, 飛田 博実, (η^3 - α -silylbenzyl)tungsten Complexes: An Isolable Intermediate for Interconversion between a Silylene Complex and a Silyl Complex through 1,2-Aryl Migration, Organometallics, 査読有, 32 巻, 2013 年, 748-751

DOI: 10.1021/om4000105

(3) 小室 貴士, 大河原 聡, 古山 啓介, 飛田 博実, Silane(silyl) and

Bis(silyl)hydrido Manganese Complexes with Different Mn···H···Si Interaction: Observation of Gradual Si-H Bond Activation on the Metal Center, Chemistry Letters, 査読有, 41 巻, 2012 年, 774-776 DOI: 10.1246/cl.2012.774

研究者番号:

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 菅野 雄斗, 小室 貴士, 飛田 博実, (η^3 - α -シラベンジル)モリブデン錯体とアルケンとの反応, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- (2) 菅野 雄斗, 小室 貴士, 飛田 博実, (η^3 - α -シラベンジル)モリブデン錯体とアルデヒドとの反応: 触媒的ヒドロシリル化への応用, 第 59 回有機金属化学討論会, 2012 年 9 月 14 日, 大阪大学吹田キャンパス
- (3) 小室 貴士, 菅野 雄斗, 飛田 博実, An $\{\eta^3$ - α -Silabenzyl\}molybdenum Complex: A Synthetic Equivalent of Both Silyl and Silylene Complexes due to the Lability of Its Mo-C and Si-C Bonds, XXV International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2012), 2012 年 9 月 4 日, リスボン, ポルトガル
- (4) 菅野 雄斗, 小室 貴士, 飛田 博実, η^3 - α -シラベンジル配位子を持つモリブデンおよびタングステン錯体とカルボニル化合物との反応: 中心金属の違いが反応性に及ぼす影響, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- (5) 小室 貴士, 大河原 聡, 飛田 博実, 金属上での Si-H 結合の段階的活性化: 異なる Mn···H···Si 相互作用を持つ 3 種類のマンガン錯体の単離と構造決定, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 8 日, 名古屋大学東山キャンパス

[その他]

ホームページ URL:

<http://inorg.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小室 貴士 (KOMURO TAKASHI)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 20396419

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()