

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750053

研究課題名(和文) シラノン錯体の構造および反応性の解明と新規合成法の開拓

研究課題名(英文) Studies on structures, reactivity, and new synthetic route of silanone-coordinated transition metal complexes

研究代表者

村岡 貴子 (Muraoka, Takako)

群馬大学・理工学研究院・助教

研究者番号：40400775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：申請者が世界で初めて合成に成功した、シラノンが遷移金属錯体に配位して安定化されたシラノン錯体の構造および反応性について明らかにした。さらに新規シラノン錯体の合成法の開拓を試みた。シラノン錯体に極性分子を反応させると、シラノンへの付加生成物などが得られた。シラノン錯体は、その分光学的測定および反応性の検討からケイ素-酸素間に不飽和結合性を有していることが分かった。また従来法とは全く異なるシラノン錯体の合成経路を確立するための基礎的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated that structures and reactivity of the first silanone-coordinated transition metal complexes stabilized by coordination of Lewis base. We also tried development of a new route for synthesis of silanone-coordinated transition metal complexes. Reactions of silanone-coordinated complexes with polarized compounds afforded addition products to silicon-oxygen double bond. The results obtained from spectroscopic measurements and reactions with polarized compounds revealed that unsaturated character of the silicon-oxygen bond in silanone-coordinated transition metal complex.

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：シラノン錯体 合成 構造 反応性 不飽和結合性 分極

1. 研究開始当初の背景

ケイ素 - 酸素間に二重結合を持つシラノン $R_2Si=O$ は、ケイ素 - 酸素間の分極が大きく常温常圧では不安定な化学種であり、通常はオリゴマーで存在する。単量体を研究対象とする場合、これまでは低温条件下シラノンを発生させ分光学的手法により観測する、および適切な捕捉剤共存下でシラノンを発生させ、捕捉剤との反応によって誘導体化することが行われてきた。それゆえ、単離可能なシラノンの合成法は確立されておらず、構造や反応性についての知見はほとんど得られていない。

単離されたシラノンはわずかに2例しかなく、いずれもケイ素上には高い置換基を有する窒素原子が導入され、さらに高い電子供与能を有するルイス塩基が配位している。これらは、ケイ素上に窒素置換基が導入されているため、尿素のケイ素類縁体であり、厳密にはシラノンではない。不安定なシラノンを安定化する手法の一つに、遷移金属錯体の配位子とすることが考えられる。我々の研究グループは、世界で初めて遷移金属フラグメントに配位する事で安定化されたシラノン、すなわちシラノン錯体の合成に成功した。それまでにシラノン(尿素のケイ素類縁体)が金属に配位した錯体は、亜鉛錯体の例が1例知られていたが、その例とは全く異なる反応経路での合成を達成した。シラノン錯体の構造および反応性を含めた性質を明らかにすることで、シラノン錯体およびシラノンの性質について基礎的知見を得ることができ、さらに材料への展開を見据えた応用研究の礎を築くことができる。

2. 研究の目的

本研究では、我々のグループが世界で初めて合成に成功したシラノン錯体の構造、および反応性を明らかにし、さらに新たなシラノン錯体合成法を開拓することを目的とする。前節でも述べたように、我々のグループはシラノン錯体の合成に成功した。我々の見出した例以外にシラノン錯体と考えられている化合物が1つ知られていた。その例は、単離されたシラノン(尿素のケイ素類縁体)とルイス酸性な金属フラグメントとの反応で合成されていた。一方、我々はケイ素 - 遷移金属間に形式的に二重結合を有するシリレン錯体の、ケイ素 - 遷移金属二重結合への酸素原子付加反応によってシラノン錯体を得た。本手法は、様々なシリレン錯体からシラノン錯体を合成する反応として応用が期待されるが、これまでに本手法を用いてシラノン錯体の合成に成功した例は我々の例以外には知られていなかった。そこで、本手法の適応範囲を明らかにし、さらに得られたシラノン錯体の構造および反応性について検討する。また、シラノン錯体の新規合成法の開拓を試みる。

3. 研究の方法

本研究を次の方法により進めた。

(1) シラノン錯体の合成における酸素供与剤の検討

シラノン錯体は、ルイス塩基 L の共存下でシリレン錯体と1当量のピリジン - N - オキシドとの反応によって合成された。しかし、ピリジン - N - オキシド以外の酸素供与剤をシラノン錯体合成に用いることが可能か明らかになっていない。そこで、次に示す酸素供与剤をシリレン錯体に加え、シラノン錯体が生成するか分光学的測定により追跡する。すなわち、a) アミンオキシド化合物、b) 酸素分子、c) 亜酸化窒素(N_2O)である。ルイス塩基 L は、シラノン錯体の安定化に大きく寄与しているため、錯体の安定化が不十分な場合にはルイス塩基 L も併せて検討する。

(2) シラノンケイ素上の置換基効果の解明

シラノン錯体のシラノンケイ素上には、比較的高い Mes 基 (Mes = 2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2$) が置換している。この置換基は、電子不足のシラノンケイ素周りの立体保護による速度論的安定化に大きく寄与していると考えられるが、その保護が必須であるかは明らかでない。そこで、ケイ素上の置換基の速度論的安定化効果および電子の効果について明らかにするために、シラノンケイ素上に Mes 基以外の置換基を持つシラノン錯体の合成を試みる。初めに、ケイ素上に立体保護効果のないアルキル置換基 (Me 基等) を導入したシラノン錯体が合成できるか検討し、立体保護の効果について明らかにする。さらに、シラノンケイ素上に電子求引性または電子供与性の置換基を導入したシラノン錯体が合成できるか試みる。

(3) シラノン錯体の合成法の開拓

シリレン錯体と酸素供与剤との反応を含めて、シラノン錯体の合成法は2例しかない。シラノン錯体の性質を解明するために、新規合成法を開拓することは重要な課題である。そこで、次の3つの方法によるシラノン錯体の合成を試みる。

- シラノール錯体からのプロトン引き抜きによるシラノン錯体の合成
- シロキシ錯体からのケイ素上の脱離基 X の引き抜きによる合成
- シリレン錯体への酸素原子付加による合成法の発展

(4) シラノン錯体の反応性の検討

遊離のシラノンはケイ素 - 酸素二重結合の分極が大きいが、遷移金属に配位したシラノンの性質は未解明である。そこでシラノン錯体と以下の基質などとの反応性を調べ、シラノン錯体の性質を解明する。すなわち、a) 溶液中での熱分解反応、b) 酸素供与剤との反応、c) 極性分子(アルコール、水、カルボニル化合物など)との反応、d) 求核剤との反応、e) 二電子供与配位子との反応である。得られた結果を、低温マトリックス中などで一時的に発生させたシラノンの反応の結果

と比較する。

4. 研究成果

(1) シラノン錯体の合成における酸素供与剤の検討

シラノン錯体は、ルイス塩基 L の共存下、シリレン錯体とピリジン - N - オキシドとの反応により合成された。本反応における酸素供与剤の効果を明らかにするため、アミンオキシド化合物、酸素分子、および亜酸化窒素(N₂O)との反応を、ルイス塩基 L の共存下で行った。その結果、アミンオキシド類であるトリメチルアミン - N - オキシドおよび N - メチルモルホリン - N - オキシドを用いた場合には、ピリジン - N - オキシドを用いた合成と比較して収率の低下がみられるものの、シラノン錯体を得ることに成功した。これとは対照的に、酸素分子および亜酸化窒素とシリレン錯体との反応では、複雑な混合物を与えた。この結果は、シラノン錯体を高収率で得るために、酸化剤の選択が重要であることを示している。

(2) シラノンケイ素上の置換基効果の解明

シラノン錯体のシラノンケイ素上には、立体的に嵩高い Mes 基が置換している。この置換基効果について明らかにするため、立体効果のほとんどない Me 基の置換したシリル(シリレン)錯体を合成し、酸素供与剤との反応を検討した。Me 基の置換したシリル(シリレン)錯体に 1 当量のピリジン - N - オキシドを反応させたところ、1 当量の反応ではとどまらず、さらにピリジン - N - オキシドとの反応が進行して、ジシロキサノキシ(ジオキソ)錯体がわずかに生成した。次に、Me 基置換シリル(シリレン)錯体に 1 当量のルイス塩基 L を加えたところ、ルイス塩基 L によって安定化されたシリル(シリレン)錯体を得られた。この錯体にピリジン - N - オキシドを反応させたが、室温ではほとんど反応が進行せず、反応混合物を加熱するとジシロキサノキシ(ジオキソ)錯体が生成した。ルイス塩基 L は、ケイ素上の置換基が Mes 基よりも Me 基の方がシリレンケイ素に強く配位する。その結果、Me 基の置換したシリレンケイ素上は電子のおよび立体的に安定化され、酸素供与剤との反応性が低下したと考えられる。Mes 基の置換したシラノン錯体は、加熱条件下で酸化反応が容易に進行することが明らかになった(成果(4)参照)。すなわち、Me 基置換シリル(シリレン)錯体からシラノン錯体が生成したとしても、加熱条件下ではシラノンで反応が止まらず、さらなる酸化反応が進行してしまうことが考えられる。Me 基置換シリル(シリレン)錯体と酸素供与剤との反応結果と、Mes 類縁体の対応する反応結果を比較して考えると、Mes 基は、次に述べる効果的な立体環境をシリレンおよびシラノンケイ素周りに構築していることが示唆される。すなわち、シリレン配位子では、ルイス塩基 L がシリレンケイ素にほとんど配位し

ない立体的な混みあいを作り出し、酸素供与剤であるピリジン - N - オキシドの接近は阻害しない。シラノン配位子に変換されると L が配位して安定化を受けるといものである。

(3) シラノン錯体の合成法の開拓

シラノン錯体の新規合成法を開拓するため、初めにシラノール錯体の合成を検討した。ケイ素上に Me₂CH 基を有するシラノールを用いて合成を試みたが、生成したシラノール錯体が不安定で単離操作中に分解した。そこで、嵩高い Mes 基を有するシラノールを用いたところ、シラノールの O-H 結合が遷移金属フラグメントと反応して、シロキシ錯体 L_nM - OSiR₂H が得られた。そこでこの錯体からケイ素上のヒドリドを引き抜き、陽イオン性シラノン錯体が合成できるか検討した。ヒドリド引き抜き剤として、トリチル塩([Ph₃C⁺][B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄]⁻)]を用いたところ、反応溶媒によって生成物が異なることが分かった。極性溶媒中ではヒドリドの引き抜きは生じず、錯体の二電子酸化反応が進行して二価の陽イオン性シロキシ錯体が生成した。一方、非極性溶媒中ではヒドリドの引き抜きが生じ、陽イオン性シラノン錯体の生成が示唆された。しかしその錯体は不安で、陰イオン部位からフッ化物イオンをひきぬいて、Si-F 結合を有するシロキシ錯体を得られた。後者の反応をルイス塩基 L の共存下で試みたが、シラノン錯体は得られなかった。

シリレン錯体への酸素原子付加によるシラノン錯体合成法を利用することで、中心金属が異なるシラノン錯体を中程度の収率で得ることに成功した。

(4) シラノン錯体の反応性の検討

遊離のシラノンは、反応性が高いため単離するのが困難である。それゆえ、シラノンを系中で発生させ種々の捕捉剤と反応させることによって、反応性が明らかにされてきた。一方、シラノン錯体の反応性はほとんど知られていない。そこで、シラノン錯体の反応性を検討した。シラノン錯体は、遷移金属の種類によって、熱安定性が大きく異なることが分かった。シラノン錯体に酸素供与剤を反応させたところ、ジシロキサノキシ(ジオキソ)錯体が生成した。なお同様の錯体は、シリル(シリレン)錯体と 4 当量のピリジン - N - オキシドとの反応でも得られた。シラノン錯体にメタノールを反応させたところ、シラノンのケイ素 - 酸素二重結合にメタノールが付加したシラノールが高収率で得られた。一方、シラノン錯体に 1 当量の水を反応させたところ、シラノンのケイ素 - 酸素二重結合への水の付加生成物は得られず、金属上のトリメチルシリル基が生成物に取り込まれた、シロキシシラノールが生成する事が分かった。これは、シラノン錯体に特有の反応が進行して生成した、シラノン錯体に特徴的な生成物である。

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. Yoshitomo Ishiguro, Takako Kudo, Takako Muraoka, and Keiji Ueno; 'A Theoretical Study for the Reactions of (Silyl)(silylene)tungsten and -molybdenum Complexes with Ethylene Sulfide' *Organometallics*, 査読有, **2014**, 33, in press.
DOI: 10.1021/om401084f
2. Takako Muraoka; Eiji, Hiraiwa; Minami, Abe; Keiji, Ueno; 'Rhodium-catalyzed Hydroaroylation of α,β -Unsaturated Esters Using Aroyl Chlorides and Et_2MeSiH ' *Tetrahedron Lett.*, 査読有, **2013**, 54, 4309-4312.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.-2013.06.009>.
3. Takako Muraoka; Hideaki, Motohashi; Hiroki, Tomura; Keiji, Ueno; 'Photoinduced Formal Gallylene Transfer from Gallium-Bridged Dimetallic Complexes to 16-Electron Metal Fragments' *Organometallics*, 査読有, **2013**, 32, 643-648.
DOI: 10.1021/om301148y

[学会発表](計28件)

1. 浦上友美, 村岡貴子, 上野圭司, 'Si-H結合を持つシロキタングステン錯体とトリチル陽イオンとの反応', 第94日本化学会春季年会, 4F5-15, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス.
2. 木村春彦, 村岡貴子, 上野圭司, 'シラノタングステン錯体と水およびメタノールとの反応', 第94日本化学会春季年会, 4F5-13, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス.
3. GAMA, Trigagama; MURAOKA, Takako; UENO, Keiji, 'Reactions of silylene- and silanonetungsten complexes with 2,4,6-trimethylbenzotrile-*N*-oxide', 第94日本化学会春季年会, 4F5-12, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス.
4. SITI, Nursaliha; MURAOKA, Takako; UENO, Keiji, 'Reactions of a gallane(pyridyl)iron complex with esters', 第94日本化学会春季年会, 1F2-09, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス.
5. 大平哲也, 村岡貴子, 上野圭司, 'ジクロロガリル鉄錯体とリチウムアミドとの反応', 第94日本化学会春季年会, 1F2-08, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キ

ャンパス.

6. シティヌルサリハ, 村岡貴子, 上野圭司, 'ガラシ(ピリジル)鉄錯体とエステル類との反応', 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2013年12月4日, 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所.
7. ガマ トリガゲマ, 村岡貴子, 上野圭司, 'シラノンおよびシリレンタングステン錯体と2,4,6-トリメチルベンゾニトリル-N-オキシドとの反応', 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2013年12月4日, 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所.
8. 浦上友美, 池田伊織, 村岡貴子, 上野圭司, 'シロキタングステン錯体の合成、構造、およびトリチル陽イオンとの反応', 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2013年12月4日, 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所.
9. 大平哲也, 村岡貴子, 上野圭司, 'アミノガリル鉄錯体の合成、構造および反応性', 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2013年12月4日, 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所.
10. 村岡貴子, 'シラノンおよびシランチオンの遷移金属錯体による安定化' 招待講演, 第9回有機元素化学セミナー, 2013年11月29-30日, 京都大学宇治キャンパス 京都.
11. 村岡貴子, 榎本達成, 上野圭司, 'シリル鉄錯体と塩化アルミニウムとの反応', 1D-08, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 琉球大学千原キャンパス.
12. 村岡貴子, 'シラノンおよびシランチオンの安定化~遷移金属配位圏内での生成~' 依頼講演, 第17回ケイ素協会シンポジウム, 2013年10月25-26日, 箱根湯本温泉ホテルおかだ 神奈川.
13. 木村春彦, 阿部敬介, 芳賀洋平, 村岡貴子, 上野圭司, 'シラノンモリブデン錯体の合成、構造、および反応性' 第3回CSJ化学フェスタ2013, 2013年10月21-23日, タワーホール船堀.
14. 中嶋太郎, 村岡貴子, 上野圭司, 'ガラシクロペンタジエニル鉄錯体の合成、構造および反応性' 1PA-14, 第60回有機金属化学討論会, 2013年9月12-14日, 学習院大学目白キャンパス.
15. 木村春彦, 阿部敬介, 芳賀洋平, 村岡貴子, 上野圭司, 'ルイス塩基で安定化されたシラノンモリブデン錯体の合成、構造および反応性' 1PB-10, 第60回有機金属化学討論会, 2013年9月12-14日, 学習院大学目白キャンパス.
16. Takako Muraoka, Haruhiko Kimura, Keisuke Abe, Yohei Haga, and Keiji Ueno, "Synthesis and Reactivity of Base-Stabilized Silanone Complexes", The Third International Symposium on

- Element Innovation, September 9, 2013, Sky Hall, Kiryu City Performing Arts Center, Kiryu, Japan. (Invited)
17. 上野圭司, 村岡貴子, 'ケイ素 - 16 族元素多重結合性化学種が配位した錯体の合成と反応性' P-3, 文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」, 感応性化学種が拓く新物質科学 第二回公開シンポジウム, 2013 年 6 月 10-11 日, 九州大学医学部百年記念講堂 福岡.
 18. 榎本達成, 村岡貴子, 上野圭司, 'シリル鉄錯体と塩化アルミニウムとの反応' 1B6-46, 第 93 日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 立命館大学びわこ・草津キャンパス.
 19. 西尾卓也, 村岡貴子, 上野圭司, 'ジメチルシリレン配位子を持つシリル(シリレン)タングステン錯体とピリジン - N - オキシドとの反応' P-24, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2012 年 12 月 8 日, 群馬工業高等専門学校.
 20. 志田成章, 村岡貴子, 上野圭司, '(2 - ジメチルシリルフェニル)ジフェニルホスフィンと $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ および $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ との反応' P-23, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2012 年 12 月 8 日, 群馬工業高等専門学校.
 21. 大平哲也, 村岡貴子, 上野圭司, 'アミノガリル鉄錯体の合成、構造および光反応' P-22, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2012 年 12 月 8 日, 群馬工業高等専門学校.
 22. 榎本達成, 村岡貴子, 上野圭司, 'シリル鉄錯体と塩化アルミニウムとの反応' P-21, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2012 年 12 月 8 日, 群馬工業高等専門学校.
 23. Takako Muraoka, Keisuke Abe, and Keiji Ueno, "Synthesis of a Base-Stabilized Silanone Complex", The Second International Symposium on Element Innovation, October 19-20, 2012, Gunma University, Kiryu, Japan. (Poster, No 35)
 24. Keiji Ueno and Takako Muraoka, "Reactions of Silyl(silylene) Complexes with Oxygen and Sulfur", Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, October 19-21, 2012, Angkor Century Resort and Spa, Siem Reap, Cambodia. (Invited)
 25. Keiji Ueno, Takako Muraoka, Keisuke Abe, Yohei Haga, and Tomoko Nakamura, "Synthesis, Structure, and Reactivity of Base-Stabilized Silanone Complexes", 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), October 15-17, 2012, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia. (Invited)
 26. 村岡貴子, 本橋秀晃, 戸村拓喜, 上野圭司, 'ガリウム架橋二核錯体とアルコール類およびベンジルとの反応' 2D-07, 第 62 回錯体化学討論会, 2012 年 9 月 21-23 日, 富山大学五福キャンパス.
 27. 村岡貴子, 石井康久, 那須真弘, 上野圭司, 'ガリル鉄錯体とピリジン類との光化学反応' 2PA-12, 第 59 回有機金属化学討論会, 2012 年 9 月 13-15 日, 大阪大学吹田キャンパス.
 28. Takako Muraoka, Yasuhisa Ishii, Masahiro Nasu, and Keiji Ueno "Photochemical Reaction of Gallyliron Complexes with Pyridine Derivatives", XXV International Conference on Organometallic Chemistry, September 2-7, 2012, Lisbon University, Lisbon, Portugal. (Poster, No PB.234)
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 村岡 貴子 (MURAOKA TAKAKO)
 群馬大学・理工学研究院・助教
 研究者番号: 40400775