

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410066

研究課題名(和文) シラノン錯体の合成および反応性の研究

研究課題名(英文) Synthesis and Reactivities of Silanone Transition-metal Complexes

研究代表者

上野 圭司 (UENO, KEIJI)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：20203458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：シリル(シリレン)タングステンおよびモリブデン錯体に4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)共存下で1当量のピリジンオキシド(PNO)を反応させることで、DMAPがシラノンケイ素に配位したシラノン錯体を合成した。得られたシラノン錯体とMesCNO、シクロトリシロキサン、MeOHおよびH<sub>2</sub>Oとの反応を明らかにした。水との反応では、中心金属に依存して主生成物が異なった。水との反応の機構を理論計算により解明し、金属依存性はシラノンケイ素の求電子性と金属-シラノン配位子骨格への水の酸化的付加のしやすさの違いにより現れることを明らかにした。

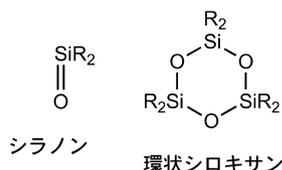
研究成果の概要(英文)：Silanone tungsten and -molybdenum complexes were successfully synthesized by oxygenation of silyl(silylene) complexes with 1 eq of pyridine-N-oxide (PNO) in the presence of 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP). The reactivities of the silanone complexes were investigated with MesCNO, cyclotrisiloxane, MeOH, and H<sub>2</sub>O. Reaction with H<sub>2</sub>O afforded different main products for the tungsten and molybdenum complexes. Theoretical investigation revealed that the product difference arises from the difference of electrophilicity of the silicon atom in silanone ligand and that of the lability for oxidative addition of water across the M-silanone framework.

研究分野：有機金属化学

キーワード：シラノン錯体 シリレン錯体 不飽和ケイ素化学種 反応性 合成 タングステン錯体 モリブデン錯体

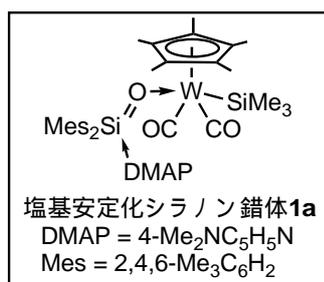
### 1. 研究開始当初の背景

シラノンは、ケトンのケイ素類縁体である。しかし、室温で安定なシラノンは知られていない。シラノンは反応性が高く、容易に多量化して、環状あるいは直鎖状のシロキサンを与える。



反応性の高い不安定化学種を安定化するための手法の一つは、金属フラグメントに配位子として取り込み錯形成することで、速度論的および熱力学的に安定化する方法である。この手法により、申請者らは、二価のケイ素化学種シリレンが配位したシリレン錯体およびそのゲルマニウム類縁体であるゲルミレン錯体、さらには一価ガリウム化学種ガリレンが配位したガリレン錯体等の合成に成功し、その特異な構造および性質を明らかにしてきた。

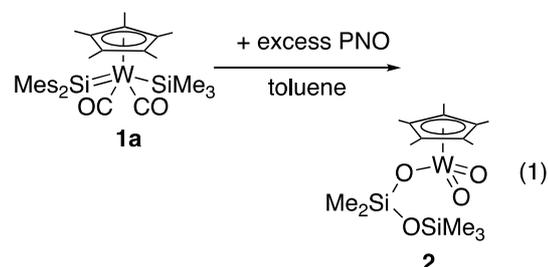
そこで、申請者らは、上記の研究で得た知見を基にシラノン錯体の合成に取組み、ルイス塩基で安定化されたシラノン錯体 **1a** の単離に成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15365 (2011)). 錯体 **1a** は、初めてのシラノン遷移金属錯体である。



本研究の開始当時、シラノン錯体の単離に成功していたのは、申請者らの他は、Driessらだけであった。彼らは、立体的にかさ高く電子供与性を有する特殊な置換基を導入し、さらにルイス塩基をケイ素に配位させることで、速度論的および熱力学的に安定化して単離したシラノンを合成し (*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7562 (2009)), この安定化シラノンをルイス酸金属フラグメントに配位させることで、シラノン錯体を合成した (*Dalton Trans.*, **39**, 9282 (2010)).

シラノン錯体の反応性は全く検討されていなかった。これはシラノン錯体の合成例がほとんど無かったためである。シラノン錯体の反応性に関して論文発表されていた唯一の例は、錯体 **1a** に酸素供与剤を反応させるとシリル基の分子内転位を伴ってジシロキ

サノキシ錯体 **2** が生成する反応であった (式 1)。



### 2. 研究の目的

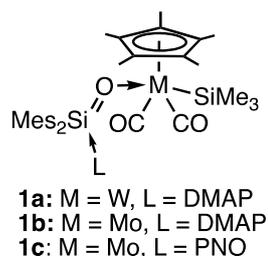
本研究の目的は、(1)シラノン錯体の合成法の確立と新規錯体の合成および(2)シラノン錯体の反応性の解明である。

### 3. 研究の方法

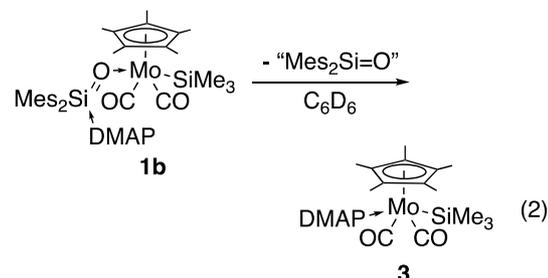
シラノンは不安定なため、シラノンそのものを配位子前駆体として単離し、用いることはできない。そこで、金属フラグメントの配位圏内でシラノンを発生させ、それを金属に捕捉させる方法を用いた。また、得られた錯体の同定を行い、反応性を検討した。特に H<sub>2</sub>O との反応については理論計算による反応機構の検討を行った。

### 4. 研究成果

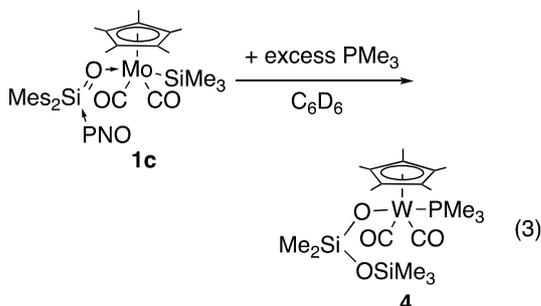
中心金属が W および Mo で、シラノンに配位している塩基が DMAP および PNO (ピリジン-N-オキド) であるシラノン錯体 **1a-c** の合成に成功した。



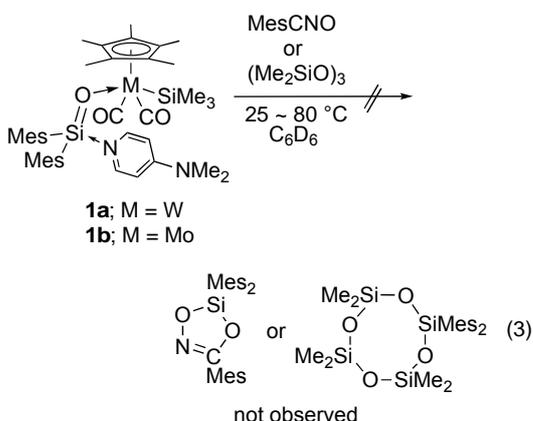
Mo 錯体 **1b** は、溶液中での熱反応により錯体 **3** を与えた。この反応は形式的にシラノン Mes<sub>2</sub>Si=O が脱離しているが、遊離のシラノンの捕捉はできていない。



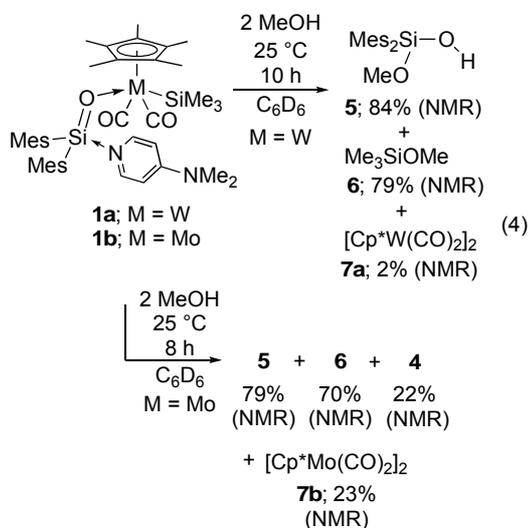
PNO が配位した Mo 錯体 **1c** の熱反応では複雑な混合物が生成した。しかし、同様の反応を過剰の  $\text{PMe}_3$  共存下で行うと、ジシロキサノキ錯体 **4** が生成した (式 3)。



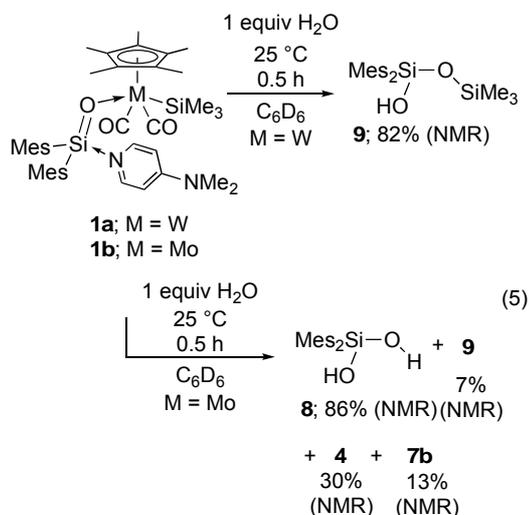
シラノン錯体 **1** とシラノン捕捉剤の反応性を詳細に検討した。まず、錯体 **1a** および **1b** と非プロトン性捕捉剤である  $\text{MesCNO}$ 、シクロポリシロキサンの反応を行ったが、全く反応しなかった (式 3)。これらのシラノン捕捉剤は遊離のシラノンと容易に反応して対応する捕捉生成物を与えることが知られている。錯体 **1** との反応で捕捉生成物が得られなかったことは、反応系中で錯体から遊離のシラノンが脱離しないことを示唆している。



非プロトン性シラノン捕捉剤は反応しなかったが、プロトン性シラノン捕捉剤である  $\text{MeOH}$  はシラノン錯体と反応し、対応するシラノン捕捉生成物 **5**、金属-シリル結合が加メタノール分解して生じた生成物 **6** が生成した (式 4)。化合物 **5** は、メタノールが酸素の孤立電子対でシラノンケイ素を求核攻撃し、次いで  $\text{H}^+$  がシラノン酸素に転移することで進行したと考えられる。



$\text{H}_2\text{O}$  もシラノン錯体と反応した。ただし、主生成物は中心金属と使用した溶媒に依存することが分かった。例えば重ベンゼン中での反応では、タングステン錯体 **1a** からはシラノンに  $\text{OH}$  基とシリル基が取り込まれたシロキシシラノール **9** が、モリブデン錯体 **1b** からはシラノンに  $\text{H}_2\text{O}$  が付加したシランジオール **8** が主生成物として得られた。

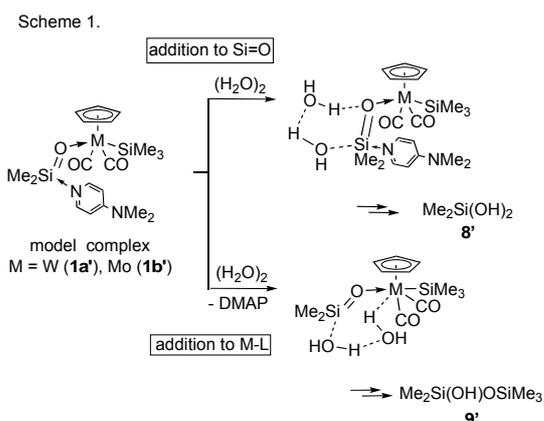


重ベンゼン中での  $\text{H}_2\text{O}$  との反応機構および主生成物の金属依存性を解明するため、京都大学榊教授の研究グループとの共同により、理論的研究を行った。モデル化合物を用いた検討の結果、次のことが明らかになった (スキーム 1)。

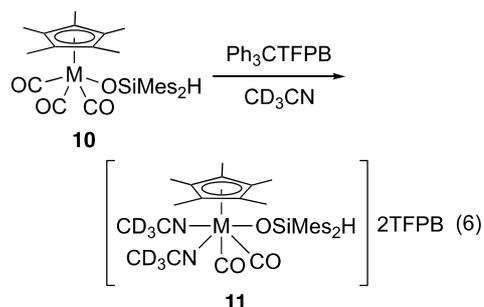
- (1) 水は二量体の方が単量体より容易に反応する。
- (2) シランジオール **8'** は、水二量体からシラノンに  $\text{OH}$  基と  $\text{H}$  基が付加することで生成する。
- (3) シロキシシラノール **9'** の生成機構は複雑で、水二量体から  $\text{OH}$  基がシラノンケイ素に、 $\text{H}$  基が金属に結合した後に、 $\text{H}$  基がシリル基と結合したシラン錯体が生成し、その後、シ

リル基がシロキシ基の近傍に移動し、シロキシ酸素と結合して生成する。

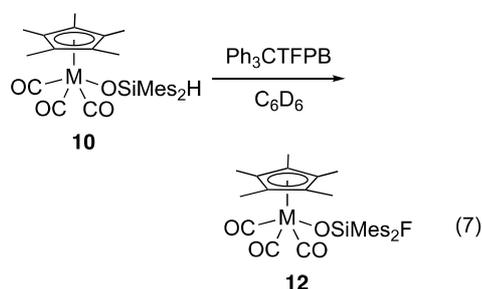
(4) 金属の違いによる主生成物の違いは、シラノン配位子中のケイ素原子の求電子性の違いと M-O-SiR<sub>2</sub> 骨格に対する水の酸化的付加の起こりやすさの差を反映している。



新しいシラノン錯体の単離を目指して、陽イオン性シラノン錯体の合成を検討した。まず、シロキシタングステン錯体 **10** を合成した。その後、アセトニトリルを溶媒として、**10** のケイ素上の水素をトリチル陽イオンでヒドリドとして引き抜く反応を試みた。しかし、期待していたヒドリド引き抜きは起こらず、**10** の二電子酸化体からカルボニル配位子が一つ脱離し、アセトニトリルが二分子配位した陽イオン性シロキシ錯体 **11** が得られた(式6)。



また、同じ反応を重ベンゼン中に行うと、ヒドリド引き抜きは起こるものの対陰イオンから F<sup>-</sup> の引き抜きが起こり、フロロシロキシ錯体 **12** が得られた(式7)。今後、溶媒や反応条件を検討することで、陽イオン性シラノン錯体の単離につなげていきたい。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- (1) Takako Muraoka, Haruhiko Kimura, Gama Trigagema, Masayuki Nakagaki, Shigeyoshi Sakaki, and Keiji Ueno, "Reactions of Silanone(silyl)tungsten and -molybdenum Complexes with MesCNO, (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub>, MeOH, and H<sub>2</sub>O: Experimental and Theoretical Studies", *Organometallics*, **36**, 1009-1018 (2017). [DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00958] (査読有)
- (2) Takako Muraoka, Taro Nakashima, Mizuki Ogashiwa, and Keiji Ueno, "Synthesis and Structure of η<sup>1</sup>-Gallacyclopentadienyl Complexes", *Chem. Lett.*, **45**, 39-41 (2016). [DOI:10.1246/cl.150919] (査読有)
- (3) Takako Muraoka, Keisuke Abe, Haruhiko Kimura, Youhei Haga, Keiji Ueno, and Yusuke Sunada, "Synthesis, Structures, and Reactivity of the Base-Stabilized Silanone Molybdenum Complexes", *Dalton Trans.*, **43**, 16610-16613 (2014). [DOI: 10.1039/C4DT02159B] (査読有)
- (4) 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*, **33**, 2704-2712 (2014). [DOI: 10.1021/om401084f] (査読有)

〔学会発表〕(計29件)

- (1) Keiji Ueno, Takako Muraoka, Masayuki Nakagaki, and Shigeyoshi Sakaki, "Reactions of Silanone(silyl)molybdenum and -tungsten Complexes with Water: Experimental and Theoretical Studies", The 2nd International Symposium on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, March 6-7, 2017, Reception Hall, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan.
- (2) 土本将登, 市村有右, 村岡貴子, 上野圭司, 「ピリジンが配位して安定化されたシラノンタングステン錯体の合成、構造および PMe<sub>3</sub> との反応」第97春季年会, 2017年3月16-19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス。
- (3) Takako Muraoka, Siti Nursaliha, and Keiji

- Ueno, "Reactions of a Gallane(pyridyl)iron Complex with Unsaturated Esters", XXVII International Conference on Organometallic Chemistry, July 17-22, 2016, Melbourne Convention and Exhibition Centre (MCEC), Melbourne, Australia.
- (4) Keiji Ueno and Takako Muraoka, "Synthesis and Reactivity of Base-stabilized Silanone Complexes", XXVII International Conference on Organometallic Chemistry, July 17-22, 2016, Melbourne Convention and Exhibition Centre (MCEC), Melbourne, Australia.
- (5) 古川日向, 村岡貴子, 上野圭司, 「ガラシクロペンタジエンが配位したロジウム錯体の Ga-C 結合切断反応」, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 2016年12月13日, 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所.
- (6) 村岡貴子, 山本愛, 山根楓, 藤井享耶, 上野圭司, 「Me 基および Mes 基が置換したシリレンタングステン錯体と硫黄供与剤との反応」, 第63回有機金属化学討論会, 2016年9月14-16日, 早稲田大学西早稲田キャンパス.
- (7) 古川日向, 村岡貴子, 上野圭司, 「ガラシクロペンタジエンを配位子とするロジウム錯体の合成」, 第65回錯体化学討論会, 2016年9月10-12日, 福岡大学.
- (8) 上野圭司, 「ガリウム遷移金属錯体の魅力-ガラン, ガリル, ガリレン錯体の構造と反応-」, 第33回無機・分析化学コロキウム, 2016年6月3-4日, 東北大学川渡共同セミナーセンター.
- (9) 上野圭司, 村岡貴子, 「ケイ素-16族元素多重結合をもつ化学種が配位した感応性錯体の合成と反応性」, 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6回公開シンポジウム, 2016年5月20-21日, 広島大学学士会館レセプションホール.
- (10) 村岡貴子, 山本愛, 上野圭司, 「パーメチルシリル(シリレン)タングステン錯体と硫黄供与剤との反応」, 第96春季年会, 2016年3月24-27日, 同志社大学京田辺キャンパス.
- (11) Takako Muraoka, Takuya Nishio, and Keiji Ueno, "Reaction of a Permethylsilyl(silylene)tungsten Complex with Pyridine-N-oxide", The Fifth International Symposium on Element Innovation, November 30, 2015, Sky Hall, Kiryu City Performing Arts Center, Kiryu, Japan.
- (12) 村岡貴子, 西尾卓也, 上野圭司, 「パーメチルシリル(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」, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 2015年12月5日, 群馬工業高等専門学校.
- (13) 村岡貴子, 西尾卓也, 上野圭司, 「パーメチルシリル(シリレン)タングステン錯体と酸素供与剤との反応」, 第64回錯体化学討論会, 2015年9月21-23日, 奈良女子大学.
- (14) 村岡貴子, シティヌルサリハ, 高橋美咲, 上野圭司, 「ガラン(ピリジル)鉄錯体との反応によるアルケニルおよびアルキニルエステル類のC-CおよびC-O結合切断反応」, 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月7-9日, 関西大学千里山キャンパス.
- (15) 上野圭司, 村岡貴子, 「ケイ素-16族元素多重結合をもつ化学種が配位した感応性錯体の合成と反応性」, 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4回公開シンポジウム, 2015年5月22-23日, 京都大学宇治おうばくプラザきだホール.
- (16) 村岡貴子, 山田竜也, 上野圭司, 「ジフェニルホスフィノガリル鉄錯体の合成と光化学反応」, 第95春季年会, 2015年3月26-29日, 日本大学船橋キャンパス.
- (17) Siti Nursaliha, Takako Muraoka, and Keiji Ueno, "Reactions of a Gallane(pyridyl)iron Complex with Linear and Cyclic Carboxylic Esters", The Fourth International Symposium on Element Innovation, October 24, 2014, Gunma University, Kiryu, Japan.
- (18) Takako Muraoka and Keiji Ueno, "Synthesis, Structures, and Reactivity of Base-Stabilized Silanone Complexes", The Fourth International Symposium on Element Innovation, October 24, 2014, Gunma University, Kiryu, Japan.
- (19) Yoshitomo Ishiguro, Takako Kudo, Takako Muraoka, and Keiji Ueno, "Theoretical Study for the Reactions of (Silyl)(Silylene)tungsten and -molybdenum Complexes with Ethylene Sulfide", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, July 13-18, 2014, Royton Sapporo, Sapporo, Japan.
- (20) Taro Nakashima, Takako Muraoka, and Keiji Ueno, "A Gallacyclopentadienylyliron Complex: Synthesis, Structure, and Coordination to Rh( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadiene) Fragment", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, July 13-18, 2014, Royton Sapporo, Sapporo, Japan.
- (21) Keiji Ueno and Takako Muraoka, "Synthesis, Structures, and Reactivity of Base-Stabilized Silanone Complexes", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, July 13-18, 2014, Royton Sapporo, Sapporo, Japan.
- (22) Takako Muraoka, Yasuhisa, Ishii, Siti,

Nursaliha, and Keiji Ueno, "Synthesis, Structures, and Reactivity of Gallyliron Complexes with Pyridine Ligand", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, July 13-18, 2014, Royton Sapporo, Sapporo, Japan.

- (23) シティ ヌルサリハ, 村岡貴子, 上野圭司, 「ピリジン配位子を持つガリル鉄錯体の合成、構造、反応性」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2014年12月12日, 群馬大学桐生キャンパス.
- (24) ガマ・トリガゲマ, 村岡貴子, 上野圭司, 「シラノンモリブデンおよびタングステン錯体と極性分子との反応」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 2014年12月12日, 群馬大学桐生キャンパス.
- (25) 浦上友美, 村岡貴子, 上野圭司, 「シロキシ6族金属錯体の合成、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, 2014年12月12日, 群馬大学桐生キャンパス.
- (26) シティ ヌルサリハ, 村岡貴子, 上野圭司, 「ガラン(ピリジル)鉄錯体とカルボン酸エステル類との反応」, 第61回有機金属化学討論会, 2014年9月23-25日, 九州大学病院キャンパス.
- (27) 村岡貴子, 木村春彦, 上野圭司, 「シラノンモリブデンおよびタングステン錯体と極性分子との反応」, 第64回錯体化学討論会, 2014年9月18-20日, 中央大学後楽園キャンパス.
- (28) 浦上友美, 村岡貴子, 上野圭司, 「Si-H結合を持つシロキシ6族金属錯体の合成、構造およびトリチル陽イオンとの反応」, 第64回錯体化学討論会, 2014年9月18-20日, 中央大学後楽園キャンパス.
- (29) 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」, 文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」, 感应性化学種が拓く新物質科学 第三回公開シンポジウム, 2014年6月16-17日, つくば国際会議場.

〔その他〕

ホームページ等

<http://inorg.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上野 圭司 (UENO KEIJI)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号: 20203458