

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750049  
 研究課題名（和文）鉄触媒を用いる 3 級シランの脱水素カップリングと中間錯体の反応性  
 研究課題名（英文）Iron-catalyzed dehydrogenative coupling of tertiary silanes and the reactivity of intermediates  
 研究代表者  
 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

研究成果の概要（和文）：鉄メチル錯体  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$  を触媒として 3 級シランの光反応をジメチルホルムアミド中で詳細に検討したところ、対応するジシロキサン  $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3$  が生成することを見出した。また反応中間体は、鉄上に 2 つのシリル基を持つ錯体であることも明らかにした。さらに、これまでにほとんど合成例がない鉄上に異なった 14 族元素配位子を 2 つ持つ錯体  $\text{Cp}(\text{CO})\text{FeH}(\text{E}\text{Et}_3)(\text{E}'\text{Et}_3)$  ( $\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) を種々合成し、 $\text{HE}''\text{Et}_3$  ( $\text{E}'' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) との反応性を検討した。

研究成果の概要（英文）：We found photoreaction of tertiary silanes  $\text{R}_3\text{SiH}$  in DMF to produce the corresponding disiloxanes  $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3$ . The consideration of catalytic reaction pathway revealed a hydridodisilyliron(IV) complex is an intermediate. In addition, unprecedented hydridoiron(IV) complexes with two different Group 14 element ligands  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})(\text{E}\text{Et}_3)(\text{E}'\text{Et}_3)$  ( $\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) were isolated and characterized. The reaction of these complexes with  $\text{Et}_3\text{E}''\text{H}$  revealed the tendency of reductive elimination of  $\text{Et}_3\text{EH}$  from the central iron.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：鉄錯体・ヒドロシラン・光反応・カップリング反応・ジメチルホルムアミド

#### 1. 研究開始当初の背景

高価で希少金属である白金、パラジウム、ロジウムなどを用いて 20 年以上の長きに渡り改良を重ねることで、水素-炭素結合の切断が達成され、触媒的有機合成反応は飛躍

的に発展してきた。しかし、希少金属は枯渇の懸念があるため、希少金属を用いない効率的な触媒反応の開発が今後の重要な課題となっている。また、これまで盛んに行われてきた水素と炭素間の結合切断の研究に比べ、

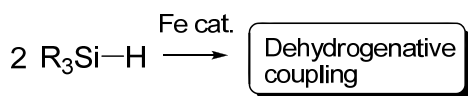
水素と炭素以外の典型元素間の結合切断は十分、検討されているとは言い難いのが現状である。典型元素 (Si, Ge, S, N, P など) を含む化合物群は、医薬品中間体や機能性材料への応用など、広く利用が展開されている。しかし、その一般的な合成法は、不安定で発火の恐れがあるリチウム試薬と対応するハロゲン化物を用いなければならず、副生成物としてハロゲン化リチウムが大量に生成することになる。そこで地殻中含量が第 4 位であるため、希少金属のように枯渇の懸念もなく、非常に安価である鉄を用いた水素-典型元素結合の切断反応に着目した。もし、鉄錯体を触媒として、典型元素同士を自在に脱水素カップリングさせることが出来れば、副生成物は水素のみでありアトムエコノミー、製品の製造コスト、触媒の低毒性および元素代替戦略などの観点から非常に価値があると考えられる。

## 2. 研究の目的

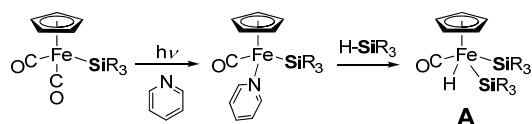
本研究は、単に鉄を触媒にするという貴金属触媒の代替品としての役割だけでなく、鉄に特長的な新しい有機合成反応の構築および反応中間体を錯体化学の観点から解明することを目指している。具体的には、高価な白金やロジウムを用いることなく安価な鉄を中心金属にもち、空気や湿度に比較的安定な鉄触媒で H-Si のような水素-典型元素結合を脱水素反応によりカップリングさせるものである。

## 3. 研究の方法

鉄-ケイ素結合をもつ錯体を触媒として、様々な 3 級シランを用いて脱水素反応が進行するか検討する。この脱水素反応がうまく進行した場合には、置換基の両端に 3 級ヒドロシランをもつ基質を用いて高分子量化合物の合成にも挑戦する。



反応がうまく進行しない場合には重要な中間体として考えられるジシリルヒドリド錯体 **A** の別途合成を試みる。これまでにピリジン配位子としてのもつ鉄錯体は、Si-H 結合が容易に鉄中心に酸化的付加することが知られている。そのため、ピリジンが配位した錯体を経由することで目的とする錯体 **A** が合成できると考えている。その錯体を合成した後、反応性等を検討することで得られる知見を触媒サイクル構築の突破口とする。



## 4. 研究成果

(1) 4 mol% の  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$  を触媒として、反応条件の検討を行った結果を Table 1 に示す。様々な溶媒を検討した結果、DMF を溶媒として光照射を行った場合、 $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  の Si-Si 同士のカップリング反応ではなく、ケイ素同士の間には酸素が導入された  $\text{PhMe}_2\text{Si-O-SiMe}_2\text{Ph}$  が生成していることがわかった (Entries 1-6)。また反応時間は伸びるものの触媒量を 0.5 mol% に減らしても反応は進行した (Entry 7)。次に様々な 3 級シランを用いて反応を検討したところ、いずれもジシロキサンが生成することがわかった (Entries 8-17)。さらに若干、収率は低下するものの光照射の代わりに加熱条件でもカップリング反応は進行した (Entries 18-21)。

**Table 1.** Iron-catalyzed dehydrogenative coupling of hydrosilane.<sup>[a]</sup>

Entry	Hydrosilane	Solvent	Time / h	Yield / % <sup>[b]</sup>
1	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	THF	24	trace
2	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	hexane	24	trace
3	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	benzene	24	trace
4	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	DME	24	23
5	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	MeCN	24	78
6	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	DMF	1	93
7 <sup>[c]</sup>	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	DMF	48	93
8	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Me}_2\text{SiH}$	DMF	6	97
9	$\text{Ph}_2\text{MeSiH}$	DMF	24	97
10 <sup>[d]</sup>	$\text{Ph}_3\text{SiH}$	DMF	48	93
11	$(\text{PhCH}_2)_2\text{Me}_2\text{SiH}$	DMF	24	90
12	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{PhMeSiH}$	DMF	24	86
13	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2\text{SiH})$	DMF	24	89
14	$\text{Et}_3\text{SiH}$	DMF	12	48
15	$(i\text{PrO})\text{PhMeSiH}$	DMF	12	66
16	$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Me}_2\text{SiH}$	DMF	12	62
17	$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiH}$	DMF	12	48
18 <sup>[e]</sup>	$\text{PhMe}_2\text{SiH}$	DMF	6	68
19 <sup>[e]</sup>	$\text{Ph}_2\text{MeSiH}$	DMF	48	48
20 <sup>[e]</sup>	$(\text{PhCH}_2)_2\text{Me}_2\text{SiH}$	DMF	48	36
21 <sup>[e]</sup>	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{PhMeSiH}$	DMF	48	28



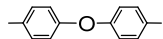
[a] Reaction conditions: hydrosilane (5.00 mmol), catalyst (0.20 mmol) in DMF (4.6 mL) under photoirradiation at room temperature. [b] Isolated yield. [c] 0.5 mol% of the iron catalyst was used. [d] 10 mol% of the iron catalyst was used. [e] at 80°C without photoirradiation.

次に、この鉄触媒/DMF の系を用いて 3 級シランを両端にもつビスシラン化合物  $\text{HR}'_2\text{Si-R-SiR}'_2\text{H}$  のカップリングを試みることにした。ビス(ジメチルシリル)-ベン

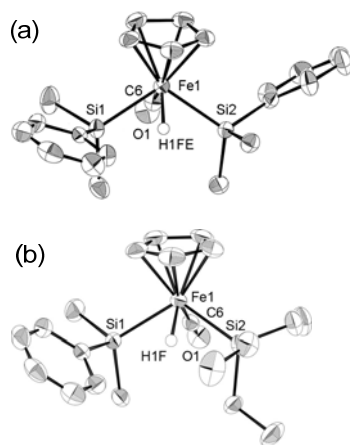
ゼン、-アミン、-フェロセン、-ジフェニルエーテルを基質として反応を行うといずれも良好な収率で高分子量化合物が得られた。その結果を Table 2 に示す。フェロセン同士がシランで架橋されたポリフェロセニルシラン  $(-Fe-Cp-Si-Cp-)_n$  は Manners らにより多数、報告され、物性および機能性材料の観点から注目を集めている。

**Table 2.** Polycondensation of  $HMe_2Si-R-SiMe_2H$ .

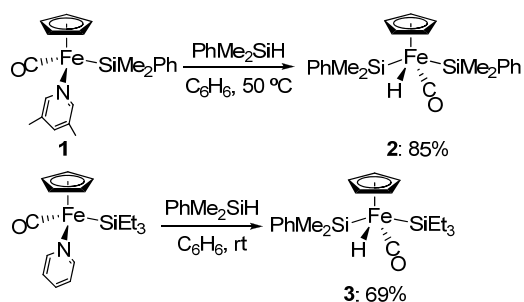
$$n \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \xrightarrow[\text{24 h at rt}]{\text{4 mol\% Cp(CO)}_2\text{FeMe}, \text{hv, in DMF}} \left( \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ | \quad | \\ \text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \right)_n$$

R	Yield (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	n
	91	4670	1.74	22
	88	35410	1.64	240
$-(C_5H_4)Fe(C_5H_4)-$	91	6560	1.35	21
	74	17790	2.17	59

(2) 触媒サイクルにおける重要中間体であると考えられるジシロキサンが高収率で得られた。同様の反応をベンゼン中で行うとジシロキサンは全く生成しないことから、DMF 中の酸素が重要な役割を果たしていると考えられる。また異なった種類のシリル配位子をもつ錯体 3 の場合では、目的とする  $Et_3Si-O-SiMe_2Ph$  (31%) だけでなく、副生成物として  $PhMe_2Si-O-SiMe_2Ph$  (31%) も得られた (Scheme 3)。そこで、 $PhMe_2SiH$  に対して、3 当量の  $Et_3SiH$  を反応させることで目的とするジシロキサンが高収率で得られることがわかった (eq. 3)。以上の結果より、鉄上にケイ素配位子を持つ錯体が反応中間体であると考えている。

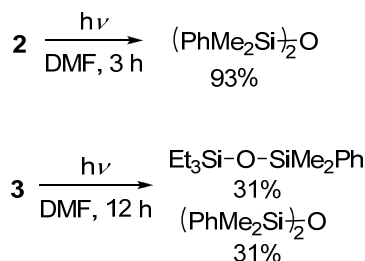


**Figure 1.** ORTEP drawings of 2 (a) and 3 (b) with 50% thermal ellipsoidal plots.



**Scheme 2.** Synthesis of Hydridodisilyliron(IV) Complexes via the Pyridine Complex.

単離した錯体 2 を DMF 中で照射したところ、目的とするジシロキサンが高収率で得られた。同様の反応をベンゼン中で行うとジシロキサンは全く生成しないことから、DMF 中の酸素が重要な役割を果たしていると考えられる。また異なった種類のシリル配位子をもつ錯体 3 の場合では、目的とする  $Et_3Si-O-SiMe_2Ph$  (31%) だけでなく、副生成物として  $PhMe_2Si-O-SiMe_2Ph$  (31%) も得られた (Scheme 3)。そこで、 $PhMe_2SiH$  に対して、3 当量の  $Et_3SiH$  を反応させることで目的とするジシロキサンが高収率で得られることがわかった (eq. 3)。以上の結果より、鉄上にケイ素配位子を持つ錯体が反応中間体であると考えている。



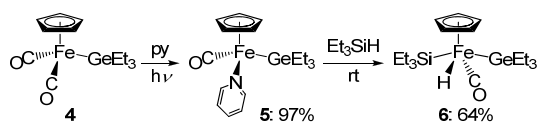
**Scheme 3.** Reactivity of Hydridodisilyliron(IV) Complexes.



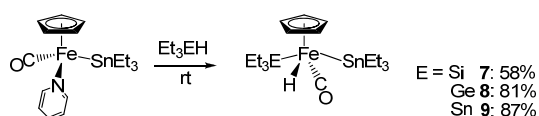
(3) 鉄メチル錯体と様々なヒドロシランとの反応を DMF 中で行うことで対応するジシロキサンが生成する反応を見出した。しかし、直接、ケイ素同士を脱水素カップリングさせることには成功していない。そこで鉄上にケイ素、ゲルマニウム、スズなどの 14 族元素配位子を 2 つもつ錯体を種々、合成し、その反応性を検討することが重要であると

考えた。

まず、ゲルマニウム配位子を 1 つだけもつ錯体 **4** を合成し、あとからケイ素配位子を導入することで、ケイ素およびゲルマニウム配位子をもつ錯体 **6** を得た。このときに錯体 **4** の CO 配位子の 1 つを置換しやすいピリジンにしておくことも異なった 14 族元素配位子をもつ鉄錯体 **6** を合成する上で重要である。この反応において、逆にケイ素配位子を 1 つだけもつ錯体から出発し、ゲルマニウム配位子をあとで導入しても同じ錯体 **6** が生成すると考えたが、実際は目的とする錯体のみを得ることはできなかった (Scheme 4)。同様の方法で、スズ配位子をもつ鉄錯体に様々な 14 族元素配位子を反応させることで対応する錯体 **7-9** をそれぞれ合成することに成功した (Scheme 5)。

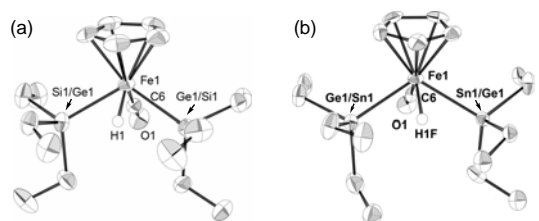


**Scheme 4.** Synthesis of a silylgermyl complex **6**.



**Scheme 5.** Synthesis of [Cp(CO)FeH(SnEt<sub>3</sub>)(E)Et<sub>3</sub>] (E = Si, Ge, Sn).

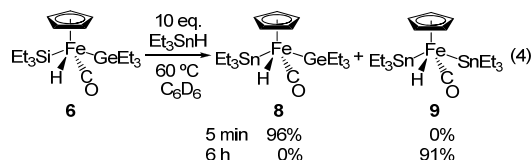
今回、合成した錯体のうち、**6** および **8** の構造を X 線結晶構造解析により明らかにした (Figure 2)。錯体 **6** では鉄にケイ素配位子およびゲルマニウム配位子が、一方、錯体 **8** ではゲルマニウム配位子およびスズ配位子が結合しており、このように異なった 14 族元素配位子をもつ鉄錯体の構造解析はこれまでになく初めての例である。



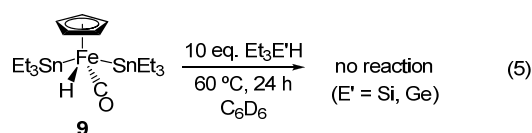
**Figure 2.** ORTEP drawings of **6** (a) and **8** (b) with 50% thermal ellipsoidal plots.

単離した錯体 **6** に対して、10 当量のトリエチルスズを反応させると、5 分後にはケイ素配位子のみが完全に置換され、

さらに 6 時間後では残りのゲルマニウム配位子も置換されスズ配位子を 2 つもつ錯体 **9** が生成することがわかった (eq. 4)。

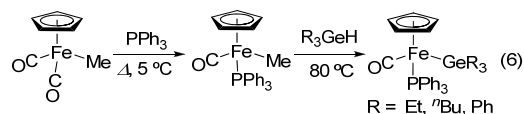


一方、スズ配位子を 2 つもつ錯体 **9** に対して、10 当量のトリエチルシランおよびトリエチルゲルマンを反応させた場合には、スズ配位子の置換反応は全く進行しなかった (eq. 5)。

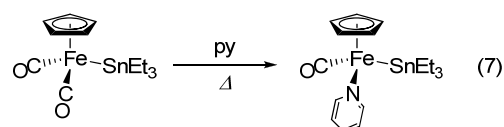


この結果より、鉄上からの 14 族配位子の脱離のしやすさは、ケイ素 >>> ゲルマニウム > スズ の順であることがわかった。しかし、今回合成した錯体 **6-9** において、いずれの場合においても 14 族配位子がカップリングした生成物を与えることはなかった。

(4) Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe と PPh<sub>3</sub> の光反応を低温で行うことで、定量的に Cp(CO)Fe(PPh<sub>3</sub>)Me が生成することを見出した。さらに、3 級ゲルマン R<sub>3</sub>GeH との反応では、脱メタン化が進行し対応する Cp(CO)Fe(PPh<sub>3</sub>)(GeR<sub>3</sub>) が良好な収率で得られることも明らかにした (eq. 6)。



また Cp(CO)<sub>2</sub>Fe(SnEt<sub>3</sub>) と ピリジンの光反応から Cp(CO)Fe(SnEt<sub>3</sub>)(py) を合成し、X 線結晶構造解析により、その構造を明らかにした (eq. 7)。



以上の結果をまとめると、空気や湿度に比較的安定な鉄錯体 Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe を触媒前駆体として、ジメチルホルムアミド中で光照射

をおこなうと様々なヒドロシランから脱水素反応によりジシロキサンが効率よく生成する反応を見出した。また加熱条件下でも活性は低下するものの同様の反応が進行することもわかった。さらに末端に 3 級シリル基をもつビスシラン化合物を用いて、この反応を行うと Si-O-Si 部位を有するポリマーが得られた。これらの反応機構の詳細な検討により、鉄錯体  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$  と 3 級シラン  $\text{HSiR}_3$  の反応から生成するジシリルヒドリド鉄(IV) 錯体  $\text{Cp}(\text{CO})\text{FeH}(\text{SiR}_3)_2$  が重要な中間体であることを明らかにした。また今回、初めて 2 つの異なった 14 族元素配位子を有する鉄錯体の合成に成功し、その構造を明らかにすることが出来た。さらに、それらの錯体において、鉄上からはケイ素、ゲルマニウム、スズの順に脱離しやすいことを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Masumi Itazaki, Yuka Shigesato, Hiroshi Nakazawa, Platinum complexes with diamino-substituted phosphorus ligands: synthesis, characterization, and their reactivity with a Lewis acid, *C. R. Chim.*, 査読有、2010、*in press*.
- ② Masumi Itazaki, Masahiro Kamitani, Yasuhiro Hashimoto, Hiroshi Nakazawa, Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Gernyl-(phosphine)iron Complexes,  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{GeR}_3)$  ( $\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Bu}, \text{Ph}$ ), Prepared from  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{Me})$  and  $\text{HGeR}_3$ , *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 査読有、185、2010、1054-160
- ③ Masumi Itazaki, Kensuke Ueda, Hiroshi Nakazawa, Iron-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Tertiary Silanes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有、48、2009、3313-3316、6938
- ④ Masumi Itazaki, Masahiro Kamitani, Kensuke Ueda, Hiroshi Nakazawa, Syntheses and Ligand Exchange Reaction of Iron(IV) Complexes with Two Different Group 14 Element Ligands,  $\text{Cp}(\text{CO})\text{FeH}(\text{E}(\text{Et}_3)(\text{E}'\text{Et}_3))$  ( $\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), *Organometallics*, 査読有、28、2009、3601-3603
- ⑤ Masumi Itazaki, Masahiro Kamitani, Hiroshi Nakazawa, [(Carbonyl)-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(triethylstannyl)-(pyridine) iron(II)], *Acta Crystallogr.*, 査読有、E64、2008、m1578

[学会発表] (計 8 件)

- ① 神谷昌宏、板崎真澄、中沢 浩、Dehydrogenative Coupling of Hydrogermane Catalyzed by an Iron Complex, 第 56 回有機金属化学討論会、2009年 9月9~11日、同志社大学今出川キャンパス
- ② Roman N. Naumov、板崎真澄、中沢 浩、Catalytic Behavior of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$  in Hydrosilylation and Dehydrogenative Silylation of Olefins, 第 59 回錯体化学討論会、2009年 9月 25~27日、長崎大学文教キャンパス
- ③ 橋本康弘、神谷昌宏、板崎真澄、中沢 浩、鉄 4 価ビスシリルヒドリド錯体の合成とそれを用いたヒドロシランのポリマー化反応、第 59 回錯体化学討論会、2009年 9月 25~27日、長崎大学文教キャンパス
- ④ 板崎真澄、中村 渉、神谷昌宏、中沢 浩、鉄錯体を触媒とするチオールを選択的変換反応、第 59 回錯体化学討論会、2009年 9月 25~27日、長崎大学文教キャンパス
- ⑤ 神谷昌宏、冨田亮祐、板崎真澄、中沢 浩、鉄メチル錯体を触媒とする選択的な E-O-Ge ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) 結合生成反応、日本化学会 第 90 春季年会、2009年 3月 26~29日、近畿大学本部キャンパス
- ⑥ H. Nakazawa, M. Itazaki, and K. Ueda, Dehydrogenative Silyl Coupling Reactions catalyzed by an Iron Complex, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, June 1-6, 2008, Jeju, Korea
- ⑦ H. Nakazawa, M. Itazaki, and K. Ueda, Iron Complex Catalyst for Si-Si Bond Formation, 23th International Conference on Organometallic Chemistry, July 13-18, 2008, Rennes, France
- ⑧ 板崎真澄、橋本康弘、神谷昌宏、中沢 浩、リン配位子を有する鉄メチル錯体の合成とそのヒドロゲルマンに対する反応性、日本化学会 第 89 春季年会、2009年 3月 27~30日、日本大学船橋キャンパス、千葉

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

板崎 真澄 (MASUMI ITAZAKI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60382032