

科学研究費助成事業 研究成果報告書

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：23550066

研究課題名(和文) シラノン錯体の合成，構造，反応性

研究課題名(英文) Synthesis, Structures, and Reactivities of Silanone Complexes

研究代表者

上野 圭司 (Keiji, Ueno)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号：20203458

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)：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。得られた錯体の構造を結晶構造解析により決定し，シラノン配位子のSi-O結合が二重結合性を有していることを見いだした。シラノン錯体とPNO，PMe₃，MeOHおよびH₂Oとの反応を行い，シラノン錯体の反応性を明らかにした。

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 structures of silanone complexes determined by X-ray crystal structure analysis demonstrated that the Si-O bond in the silanone ligand bears significant double bond character. The reactivities of silanone complexes were investigated with PNO, PMe₃, MeOH, and H₂O.

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 シリレン 錯体 不飽和結合 構造 反応性 結合

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。そのため、現在でもその研究手法は、主として低温マトリクス法に限られている。



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、立体保護基を導入することで分子間反応を抑制する速度論的安定化である。例えば、京都大学の時任らは、非常にかさ高い置換基を導入することで、Si=S結合を持つシラチオンなど、それまでは低温マトリクス中でしか単離できなかった様々な反応活性化学種を速度論的に安定化し、単離した (*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578)。しかし、シラノンの単離には成功していない。

不安定化学種を安定化するもう一つの有効な方法は、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。したがって、錯形成を利用することで、通常では単離不可能なシラノンをシラノン錯体として安定化して単離できる可能性がある。



研究開始当時、シラノンおよびシラノン錯体の安定化については、Driess らの報告が知られていた。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た (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562)。また、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.* **2010**, *39*, 9282)。当時知られていたシラノン錯体の合成例はこの一例のみで、単離不可能なシラノンを配位子とするシラノン錯体の合成例はなかった。

2. 研究の目的

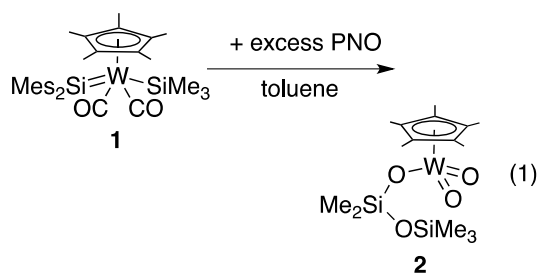
本研究の目的は、我々がシリレン錯体などの研究を通じて確立してきた錯形成による安定化手法を用いて、単離不可能なシラノンが遷移金属に配位したシラノン錯体を合成することである。また、得られたシラノン錯体の構造、反応性、結合様式を解明し、シラノン錯体の化学を開拓することである。

3. 研究の方法

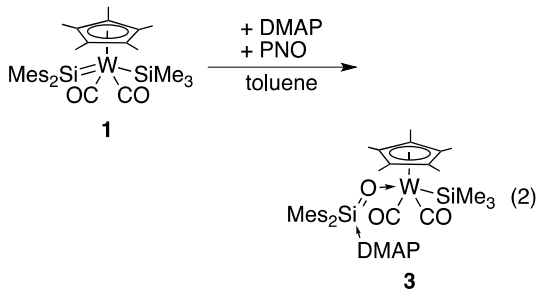
シラノンは不安定なため、シラノンそのものを配位子前駆体として単離し、用いることはできない。そこで、金属フラグメントの配位圏内でシラノンを発生させ、それを金属に捕捉させる方法を用いた。具体的には、我々が合成に成功しているシリル(シリレン)錯体を原料として用い、その金属-ケイ素二重結合に酸素原子を付加させることで、シリレン配位子をシラノン配位子に変換する。また、得られた錯体の構造、反応性を検討し、シラノン錯体の性質を明らかにする。

4. 研究成果

シリル(シリレン)錯体 **1** (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)に酸素供与剤として過剰量のPNO(ピリジン-N-オキシド)を作用させたところ、Si-O-Si-O-W骨格を持つジシロキサノキシ錯体 **2** が生成した(式1)。この反応をNMRにより追跡したところ、いくつかの中間体を経て進行することが分かったが、それらの単離・同定には至っていない。

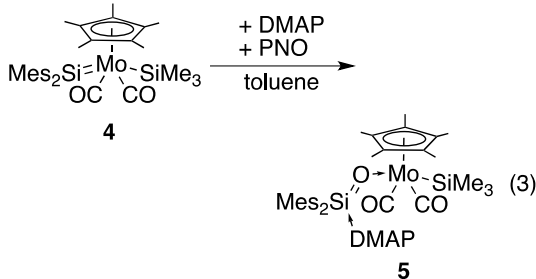


遊離のシラノンは Si(δ+)=O(δ-)に分極しており、ケイ素は高い求電子性を有する。そこで、式1の反応の中間体としてシラノン錯体が生成しているなら、ケイ素にルイス塩基を配位させることで熱力学的に安定化できると考え、強いルイス塩基である DMAP (4-ジメチルアミノピリジン) を系中に共存させて、反応を行った。DMAP 共存下で錯体 **1** に1当量の PNO を反応させたところ、DMAP がシラノンケイ素に配位したシラノン錯体 **3** が生成した(式2)。錯体 **3** は収率 71%で、赤色結晶として単離することができた。

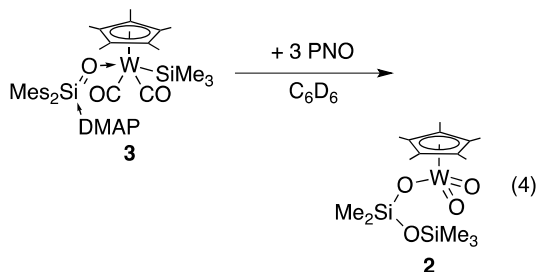


錯体 3 の単結晶構造解析の結果、シラノン配位子は酸素原子で金属に η^1 型配位していること、シラノン配位子の Si-O 結合距離は 1.558 (4) Å で一般的な単結合 (1.60 - 1.66 Å) と比べて非常に短く、ケイ素-酸素結合が二重結合性を有していることが示唆された。

シラノンタングステン錯体に加えて、モリブデン錯体の合成にも成功した。すなわち、シリル(シリレン)モリブデン錯体 4 に DMAP 共存下で PNO を反応させることで、シラノンモリブデン錯体 5 が得られた(式 3)。錯体 5 の各種スペクトルおよび結晶構造は、錯体 3 とほぼ同一であった。



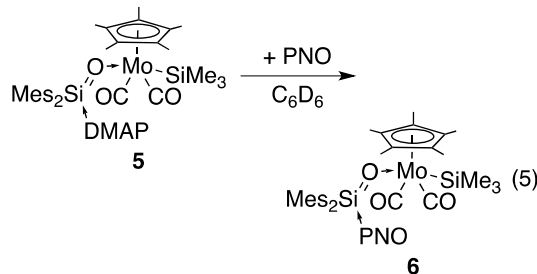
単離した錯体を用いて、シラノン錯体の反応性をいくつか検討した。すでに述べた式 1 の反応では、中間体として生成したシラノン錯体が PNO と反応してジシロキサノキシ錯体 2 が生成したと考えられる。そこで、まず、シラノン錯体と酸素供与剤との反応を検討した。シラノンタングステン錯体 3 に 3 当量の PNO を反応させたところ、SiMe₃ 基の転位を伴って、ジシロキサノキシ錯体 2 が生成した(式 4)。



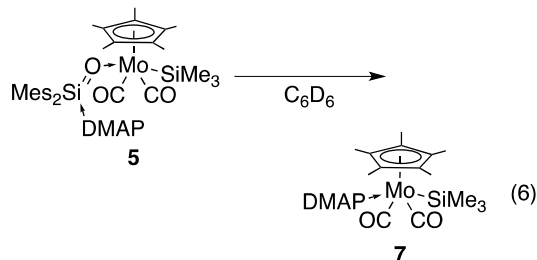
この結果は、式 1 の反応がシラノン錯体を経由して進行することを支持している。

タングステン錯体ではジシロキサノキシ錯体が生成したが、シラノンモリブデン錯体 5 に過剰の PNO を反応させると、錯体が分解して、複雑な混合物となった。しかし、錯体

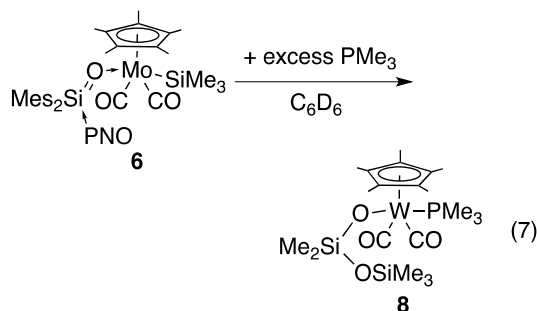
5 と 1 当量の PNO の反応では、DMAP の代わりに PNO がルイス塩基としてシラノンケイ素に配位したシラノン錯体 6 が生成した(式 5)。錯体 6 は、シリル(シリレン)錯体 4 と 2 当量の PNO との反応でも得られ、収率 72% で単離することができた。



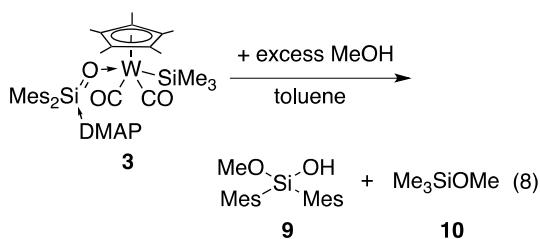
次に、シラノン錯体の熱および光反応を検討した。シラノンタングステン錯体 3 の熱反応および光反応を行ったところ、いずれも複雑な混合物が生成した。一方、シラノンモリブデン錯体 5 の熱反応では、シラノン配位子が脱離し、DMAP がモリブデンに配位した錯体 7 が収率 44% で生成した(式 6)。



PNO が配位したシラノンモリブデン錯体 6 の熱反応では、遊離のピリジンとともに複雑な混合物が生成した。しかし、過剰の PMe₃ 共存下で錯体 6 の熱反応を行うと、SiMe₃ 基が転位してジシロキサノキシ基が生成し、PMe₃ がモリブデンに配位した錯体 8 が収率 75% で得られた(式 7)。

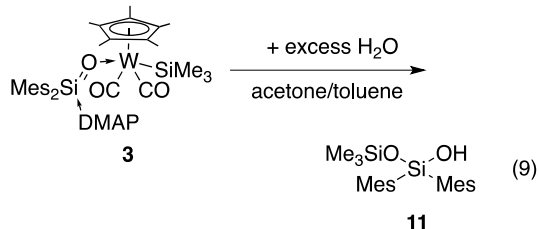


次に、シラノン錯体とアルコールおよび水との反応性を調べた。シラノンタングステン錯体 3 とメタノールとを反応させると、メタノールがシラノンに付加して生成したと考えられるメトキシシラノール 9 および W-SiMe₃ が加アルコール分解して生成したと考えられるメトキシシラン 10 が、それぞれ 87 および 53% の収率で生成した(式 8)。

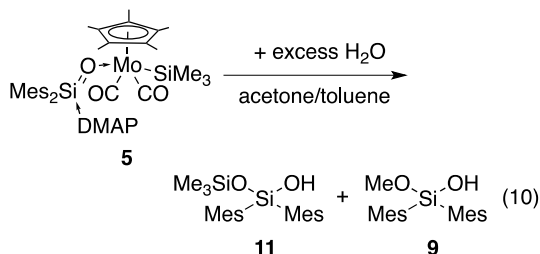


同様の反応は、シラノンモリブデン錯体でも起こることを確認しているが、まだ収率の決定に至っていない。

シラノン錯体 **3** と H_2O との反応では、シラノンに SiMe_3 基と OH 基が取り込まれたジシロキサノール **11** が、NMR 収率 82% で生成した (式 9)。



興味深いことに、シラノンモリブデン錯体 **5** と H_2O との反応では、ジシロキサノール **11** とともに、メトキシシラノール **9** が生成した (式 10)。現在、収率の検討および生成物 **9**, **11** の単離同定を行っている。



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 5 件)

1. A Theoretical Study for the Reactions of (Silyl)(silylene)tungsten and -Molybdenum Complexes with Ethylene Sulfide, Yoshitomo Ishiguro, Takako Kudo, Takako Muraoka, and Keiji Ueno, *Organometallics* **2014**, *33*, 2704-2712. [DOI: 10.1021/om401084f](査読有)
2. Photo-Induced Formal Gallylene Transfer from Ga-Bridged Dimetallic Complexes to 16-Electron Metal Fragments, Takako Muraoka, Hideaki Motohashi, Hiroki Tomura, and Keiji Ueno, *Organometallics* **2013**, *32*, 643-648. [DOI: 10.1021/om301148y](査読有)
3. Rhodium-Catalyzed Hydroaroylation of

α,β -Unsaturated Esters Using Aroyl Chlorides and Et_2MeSiH , Takako Muraoka, Eiji Hiraiwa, Minami Abe, and Keiji Ueno, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4309-4312. [DOI:10.1016/j.tetlet.2013.06.009](査読有)

4. Titanium and Manganese Complexes Supported by a Xanthene-Bridged Bis(tripodal N_2O_2) Ligand: Isomerization, Intramolecular Hydrogen Bonding and Metal-Binding Ability, Masakazu Hirotsu, Keisuke Kawamoto, Rika Tanaka, Yuji Nagai, Keiji Ueno, Yoshio Teki, and Isamu Kinoshita, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12220-12227. [DOI: 10.1039/C3DT51389K](査読有)
5. Synthesis of a Base-Stabilized Silanone-Coordinated Complex by Oxygenation of a (Silyl)(silylene)tungsten Complex, Takako Muraoka, Keisuke Abe, Youhei Haga, Tomoko Nakamura, and Keiji Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15365-15367. [DOI: 10.1021/ja207395w](査読有)

[学会発表](計 38 件)

1. 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 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.
2. Siti Nursaliha, Takako Muraoka, and Keiji Ueno, "Reactions of a Gallane(pyridyl)iron Complex with Esters", 第 94 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.
3. Gama Trigagema, Takako Muraoka, and Keiji Ueno, "Reactions of Silylene- and Silanone-tungsten Complexes with 2,4,6-Trimethylbenzocyanide-*N*-oxide", 第 94 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. 木村春彦, 村岡貴子, 上野圭司, 「シラノンタングステン錯体と水およびメタノールとの反応」, 第 94 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.
5. 浦上友美, 村岡貴子, 上野圭司, 「Si-H 結合を持つシロキシタングステン錯体とトリチル陽イオンとの反応」, 第 94 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.
6. 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, P-13, 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.
- 浦上友美, 池田伊織, 村岡貴子, 上野圭司, 「シロキタンゲステン錯体の合成, 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, P-14, 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 (ポスター賞受賞)
 - 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ゲステン錯体と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, P-15, 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.
 - 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, P-16, 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.
 - 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」, 第63回錯体化学討論会, 1D-08, 2013年11月2-4日, 琉球大学千原キャンパス.
 - 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, P2-32, 2013年10月21-23日, タワーホール船堀.
 - 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」, 第60回有機金属化学討論会, 1PB-10, 2013年9月12-14日, 学習院大学目白キャンパス.
 - 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」, 第60回有機金属化学討論会, 1PA-14, 2013年9月12-14日, 学習院大学目白キャンパス.
 - 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. (招待講演)
 - 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」感応性化学種が拓く新物質科学第二回公開シンポジウム, P-3, 2013年6月10-11日, 九州大学医学部百年記念講堂.
 - 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」, 第93春季年会, 1B6-46, 2013年3月22-25日, 立命館大学びわこ・草津キャンパス.
 - 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」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-21, 2012年12月8日, 群馬工業高等専門学校. (ポスター賞受賞)
 - 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」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-22, 2012年12月8日, 群馬工業高等専門学校.
 - 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」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-23, 2012年12月8日, 群馬工業高等専門学校.
 - 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)タンゲ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地域懇談会, P-24, 2012年12月8日, 群馬工業高等専門学校.
 - 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. (招待講演)
 - 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. (招待講演)
 - 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.

24. 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」, 第 59 回有機金属化学討論会, 2PA-12, 2012 年 9 月 13-15 日, 大阪大学吹田キャンパス.
25. 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」, 第 62 回錯体化学討論会, 2D-07, 2012 年 9 月 21-23 日, 富山大学五福キャンパス.
26. 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.
27. 石井康久, 村岡貴子, 上野圭司, 「ジメチルガリル鉄錯体とピリジン類との光反応」, 第 92 春季年会, 1B1-54, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス.
28. 中嶋太郎, 小柏瑞貴, 村岡貴子, 上野圭司, 「初めてのガラシクロペンタジエニル鉄錯体の合成と構造」, 第 92 春季年会, 1B1-55, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス.
29. 峰崎一徳, 村岡貴子, 上野圭司, 「ロジウム触媒を用いたヒドロアロイル化反応におけるヒドロシランの置換基効果」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-22, 2011 年 12 月 10 日, 群馬大学桐生キャンパス.
30. 中嶋太郎, 小柏瑞貴, 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と構造」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-65, 2011 年 12 月 10 日, 群馬大学桐生キャンパス.
31. 阿部敬介, 村岡貴子, 上野圭司, 「ルイス塩基で安定化されたシラノンタングステン錯体の合成, 構造および反応性」, 日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, P-91, 2011 年 12 月 10 日, 群馬大学桐生キャンパス.(ポスター賞受賞)
32. Takako Muraoka, Kazunori Minezaki, and Keiji Ueno, "Substitution Effects in Hydrosilanes on Rhodium-Catalyzed Hydroaroylation", The First International Symposium on Element Innovation, December 9, 2011, Sky Hall, Kiryu City Performing Arts Center, Kiryu, Japan.
33. Keiji Ueno, Takako Muraoka, and Keisuke Abe, "Synthesis, Structures, and Reactivity of Base-Stabilized Silanone Complexes", The First International Symposium on Element Innovation, December 9, 2011, Sky Hall, Kiryu City Performing Arts Center, Kiryu, Japan. (招待講演)
34. Takako Muraoka, Keisuke Abe, Youhei Haga, Tomoko Nakamura, and Keiji Ueno, "Synthesis of a Lewis Base-Stabilized Silanone Complex by Oxygenation of a Silyl(silylene)tungsten Complex", International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC 2011), November 11 - 12, 2011, Osaka University, Osaka, Japan.
35. 村岡貴子, 山田竜也, 大平哲也, 本吉恒一郎, 上野圭司, 「ホスフィノおよびアミノガリル鉄錯体の合成, 構造および反応性」, 第 61 回錯体化学討論会, 3Da-13, 2011 年 9 月 17-19 日, 岡山理科大学.
36. 阿部敬介, 村岡貴子, 上野圭司, 「ルイス塩基で安定化されたシラノンタングステン錯体の合成, 構造および反応性」, 第 58 回有機金属化学討論会, P2C-04, 2011 年 9 月 7-9 日, 名古屋大学東山キャンパス.(ポスター賞受賞)
37. 村岡貴子, 芳賀洋平, 中村朋子, 阿部敬介, 上野圭司, 「シリル(シリレン)モリブデンおよびタングステン錯体と酸素供与剤との反応」, 第 58 回有機金属化学討論会, O2-08, 2011 年 9 月 7-9 日, 名古屋大学東山キャンパス.
38. 村岡貴子, 本橋秀晃, 上野圭司, 「ジブチルガリル鉄錯体を用いたチオラトおよびカテコラトガリル鉄錯体の合成」, 第 91 春季年会, 3A7-15, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学横浜キャンパス.

〔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・理工学研究院・教授
研究者番号：20203458