

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 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：26410036

研究課題名(和文) 遷移金属錯体を用いたオリゴシラン類の新規合成法の開発

研究課題名(英文) Development of Novel Synthetic Reactions of Oligosilanes using Transition Metal Complexes

研究代表者

菅野 研一郎 (Kanno, Ken-ichiro)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：20360951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属触媒を用いるヒドロシラン類の反応は広く知られており、これによって様々な有機ケイ素化合物が合成できる。しかし既存の遷移金属触媒反応では、ケイ素-ケイ素結合を切断した生成物を与えるため、オリゴシラン類の合成には用いることができなかった。そこで本研究では、ヒドロオリゴシランの新たな遷移金属触媒反応を探索した結果、ケイ素-ケイ素結合を切断することなく、ルテニウム触媒によるヒドロオリゴシラン類のアルコキシ化反応およびヒドロシリル化反応が進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Reactions of hydrosilanes using transition metal catalysts are widely known, and various organosilicon compounds can be synthesized. Most of such catalytic reactions, however, could not be used for oligosilane synthesis because most of the transition metals cleave Si-Si bonds. In this study, we have investigated for novel catalytic reactions of hydrooligosilanes without Si-Si bond cleavage. As a result, we found that the alkoxylation reaction and the hydrosilylation reaction of hydrooligosilanes by the ruthenium catalysts proceed without breaking the Si-Si bonds.

研究分野：化学

キーワード：オリゴシラン ヒドロシラン 遷移金属触媒 脱水素カップリング反応 ヒドロシリル化反応

1. 研究開始当初の背景

ケイ素-ケイ素結合が多数連結した構造を持つオリゴシラン類は、その特異な物理的・化学的特性から非常に注目されている。しかしその合成方法には制約が大きく、種々の官能基をもつオリゴシラン類の合成は困難である。これまで我々は、遷移金属触媒によってオリゴシランを部分官能基化することで、ヒドロ(クロロ)オリゴシランを合成する反応を報告している。このオリゴシランのクロロシラン部位に、種々の置換基を導入することにも成功している。しかし、残るヒドロシラン部位の官能基変換は行えていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ヒドロオリゴシランのヒドロシラン部位を遷移金属触媒反応によって官能基化し、新規な非対称置換オリゴシランの合成法を確立することである。目標とした反応は、アルコールとの脱水素カップリングによるアルコキシ化反応と、アルキンとの反応によるヒドロシリル化反応である。

どちらの反応もモノシランでは多数の反応例が知られているが、ケイ素-ケイ素結合を持つヒドロオリゴシランではほとんど知られていない。これは、遷移金属触媒存在下では、ケイ素-ケイ素結合が容易に切断されるためである。

アルコキシ化反応では、種々のアルコールに適用できること、および種々の置換基を持ったオリゴシラン類にも適用可能な反応に仕上げることが目標とした。さらにアルキンのヒドロシリル化反応では、基質適用範囲の広さに加え、反応の位置、および立体選択性の制御を行うことを目標とした。

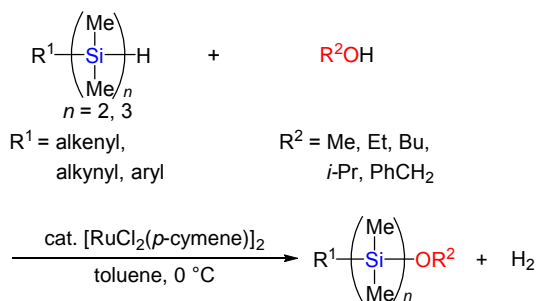
3. 研究の方法

種々の遷移金属錯体触媒について、ヒドロオリゴシランとアルコール、またはアルキンとの反応を広範に検討し、望む反応性を持つ触媒の探索を行った。触媒以外にも、反応温度、反応溶媒の最適化も併せて検討した。望む反応条件を見出した後は、アルコール、アルキン、オリゴシランについて様々な誘導体を用いて反応を検討し、適用範囲の探索を行った。さらに、反応機構の解明に向けた実験も行った。

4. 研究成果

(1) ヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応

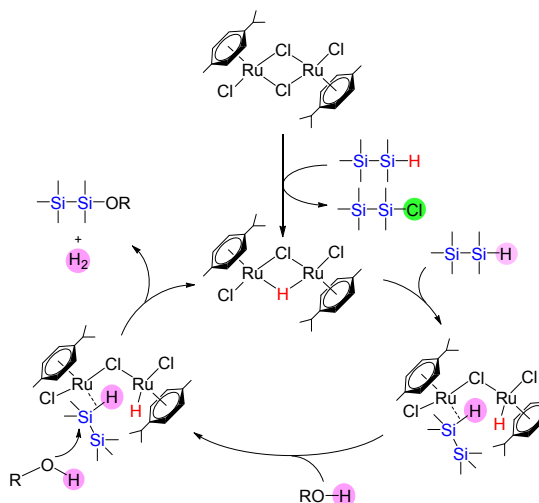
種々の遷移金属触媒を用いてヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応を検討した結果、(p-シメン)ルテニウム錯体が最も良い結果を与え、対応するアルコキシオリゴシランが良好な収率で生成した。ケイ素-ケイ素結合の切断による生成物はごくわずかだった。



この反応では、用いる遷移金属触媒の選択は非常に重要で、ロジウム、パラジウム、白金錯体の場合は、ケイ素-ケイ素結合の切断が優先して起こり、ほとんど目的物を得ることはできなかった。また、同じルテニウム錯体でも他のタイプの錯体ではあまりよい結果は得られなかった。

本反応は種々のアルコールを用いても進行し、メタノール、ブタノール、エタノール、2-プロパノール、ベンジルアルコールとの反応から目的のアルコキシシランをそれぞれ得ることができた。また、アルキニル、およびアルケニル基をもつヒドロトリシランの場合もアルコキシ化反応が進行した。この場合、アルキニル基やアルケニル基部分でのヒドロシリル化のような副反応を起こすことなく、置換基を保持したまま期待したアルコキシ化反応のみが進行した。

本反応は以下のような反応機構で進行すると考えられる。

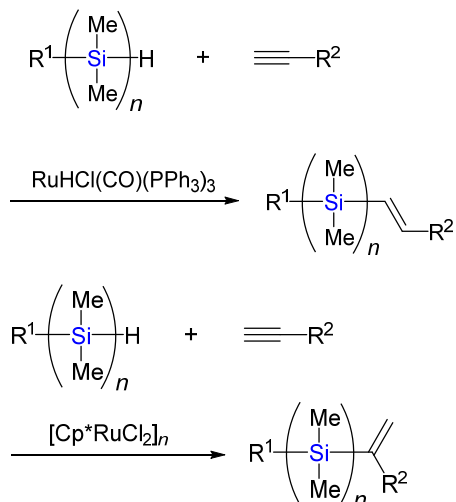


まず、(p-シメン)ルテニウム錯体とヒドロシランが反応し、塩素とヒドrideで架橋された二核ルテニウム錯体が生成する。次に、ヒドロシランのケイ素-水素結合がルテニウム錯体にσ配位した錯体を形成する。ケイ素-水素結合をしたケイ素原子にアルコールが求核攻撃し、アルコキシシランと水素分子を与えるとともに、二核ルテニウム錯体を再生する。ケイ素-ケイ素結合が切断されずにアルコキシ化反応が進行した理由として、この反応が、ケイ素-水素結合のルテニウムへの酸化的付加を経由せずに進行した

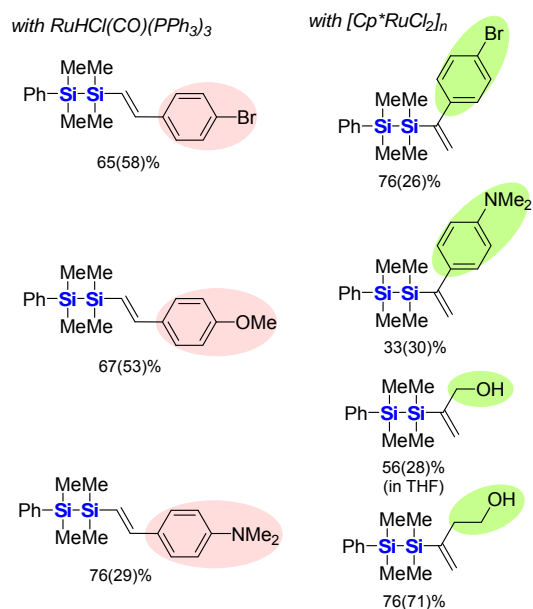
からではないかと推測される。

(2) ヒドロオリゴシランのヒドロシリル化反応

ヒドロオリゴシランを用いたアルキンのヒドロシリル化反応に有効な錯体として、2種類のルテニウム触媒を見出すことができた。触媒として $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いると、ケイ素-ケイ素結合を保持したまま *E* 体のアルケニルジシランが高収率で得られる。一方、 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ の場合には *E* 体のアルケニルジシランが高選択的に得られた。

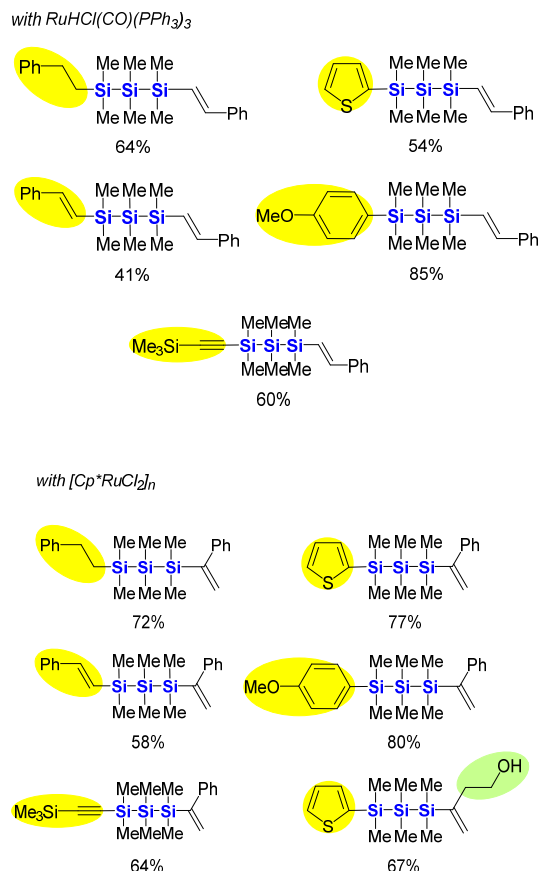


$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒の反応では、エチルベンゼンの他に、電子求引基や電子供与基をもつアルキンの場合でも反応が進行した。 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ 触媒の反応ではさらに、ヒドロキシ基をもつアルキンでもヒドロシリル化生成物を得ることができた。

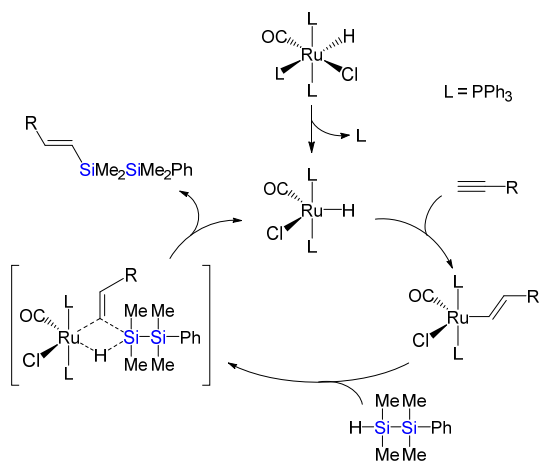


どちらのルテニウム触媒も、様々な置換基を持つヒドロトリシランに適用することができた。置換基としてアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基をもつヒドロオリゴシランで反応を行っても目的物が

生成した。ケイ素鎖の伸長に伴いケイ素-ケイ素結合が切断されやすくなることが予想されたが、そのような副反応はほとんど観測されなかった。



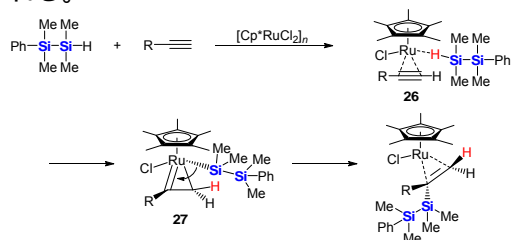
$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いたヒドロシリル化の反応機構は、小澤らが報告している反応機構と同様な機構で進行すると考えられる。まず、ルテニウム-水素結合にアルキンが挿入し、アルケニル錯体が生成する。これにヒドロシランが会合し、 σ 結合メタセシスによって反応が進行する。その結果、*E* 体であるアルケニルジシランを生成し、カルボニルヒドリドルルテニウム錯体を再生する。



ケイ素-ケイ素結合を保持したままヒドロシリル化反応が進行するには、中間体としてアルケニル錯体を形成すること、酸化的付加を経由せずに σ 結合メタセシスによって反

応が進行することが重要であると考えられる。金属にヒドロオリゴシランが直接酸化的付加をすると、シリル(シリレン)錯体への転位が起こり、ケイ素-ケイ素結合の切断が起きることが予想されるためである。

一方、 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ によるヒドロシリル化は Trost らが提唱している反応機構と同様と考えられる。まず、アルキンとヒドロジシランが配位した錯体を形成する。次にヒドロジシランの水素がアルキンに付加し、ジシラニル基はルテニウムに直接結合し、²-ビニル錯体が形成される。そこからジシラニル基が転位して、アルケン錯体となり、解離することにより目的物である 1-ヒドロシリル化アルケンが生成する。この反応機構では、ジシラニルルテニウム中間体を經由するが、これは 18 電子錯体で配位飽和な状態であるために、シリル(シリレン)錯体への転位によるケイ素-ケイ素結合の切断が起こらないと思われる。



以上のように本研究では、適切なルテニウム錯体を触媒に用いることで、ケイ素-ケイ素結合を保持したままでヒドロオリゴシランを高効率で修飾できる反応を見出すことができた。ヒドロオリゴシランとアルコールの反応では、対応するアルコキシオリゴシランを高収率で得ることができた。また、ヒドロシリル化反応では、用いるルテニウム触媒の違いにより位置選択性を制御することができた。この反応では、種々のヒドロオリゴシランやアルキンにも適用することができ様々な新規オリゴシラン類を合成することができた。

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 1 件)

- (1) K. Kanno, Y. Aikawa, S. Kyushin, "Ruthenium-catalyzed alkoxylation of a hydrodisilane without Si-Si bond cleavage" *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 9-12. 査読有り.

[学会発表](計 23 件)

- (1) 野口聖矢・菅野研一郎・久新莊一郎, "ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合を切断しないアルキンのルテニウム触媒 Z-選択的ヒドロシリル化反応", 第 97 日本化学会春季年会, 横浜, 2017/3/17, 2G5-37

- (2) 相川友美・菅野研一郎・久新莊一郎, "様々なヒドロオリゴシランを用いた、ケイ素-ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒ヒドロシリル化反応", 第 97 日本化学会春季年会, 横浜, 2017/3/17, 2G5-36
- (3) 相川友美・菅野研一郎・久新莊一郎, "ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応", 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎市, 2016/12/13, P21
- (4) 相川友美・菅野研一郎・久新莊一郎, "ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応", 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 広島県廿日市市, 2016/10/7, P022
- (5) 相川友美・菅野研一郎・久新莊一郎, "ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応", 第 63 回有機金属化学討論会, 東京, 2016/9/15, P2-95
- (6) K. Kanno, "Transition Metal-Catalyzed Transformation of Oligosilanes without Si-Si Bond Cleavage", International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016, Kuching, Malaysia, 2016/8/17, INC05
- (7) 相川友美・井野実咲・菅野研一郎・久新莊一郎, "触媒的官能基化反応を用いた非対称置換オリゴシランの合成", 第 96 日本化学会春季年会, 京都, 2016/3/26, 3E2-37
- (8) 菅野研一郎・喜多光・富岡伴幸・久新莊一郎, "還元的シリル化反応を用いた置換アセン類の合成", 第 96 日本化学会春季年会, 京都, 2016/3/25, 2H4-39
- (9) 相川友美・井野実咲・菅野研一郎・久新莊一郎, "ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応", 平成 27 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2015/12/7, P-39
- (10) H. Kita, K. Kanno, S. Kyushin, "Activation of Reductive Silylation of Anthracene and Other Compounds with Polycyclic Aromatic Compounds", The 5th International Symposium on Element Innovation, 桐生, 2015/11/30, P40
- (11) 相川友美・井野実咲・菅野研一郎・久新莊一郎, "ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応", 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム, 滋賀県守山市, 2015/10/23, P01
- (12) 相川友美・井野実咲・菅野研一郎・久新莊一郎, "ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応", 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京,

2015/10/14, P4-073

- (13) 菅野研一郎、相川友美、久新莊一郎, “ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応”, 第 62 回有機金属化学討論会, 大阪, 2015/9/8, P2-12
- (14) 喜多光、菅野研一郎、久新莊一郎, “多環式芳香族化合物を用いた還元的シリル化反応の活性化”, 第 95 日本化学会春季年会, 船橋, 2015/3/27, 2G2-33
- (15) 相川友美、菅野研一郎、久新莊一郎, “遷移金属触媒を用いたヒドロオリゴシランの官能基化反応”, 第 95 日本化学会春季年会, 船橋, 2015/3/26, 1F4-24
- (16) 喜多光、菅野研一郎、久新莊一郎, “アントラセンの Birch 型シリル化反応におけるアントラセンの精製と添加物の効果”, 平成 26 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 桐生, 2014/12/12, P-72
- (17) K. Kanno, "Synthesis of Unsymmetrically Substituted Oligosilanes via Catalytic Partial Reduction of Dichlorooligosilanes", Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, Hanoi, Vietnam, 2014/11/7, OABC18
- (18) 喜多光、菅野研一郎、久新莊一郎, “アントラセンの Birch 型シリル化反応におけるアントラセンの精製と添加物の効果”, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 那須, 2014/10/17, P022
- (19) 喜多光、菅野研一郎、久新莊一郎, “アントラセンの Birch 型シリル化反応におけるアントラセンの精製と添加物の効果”, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014/10/14, P2-039
- (20) 喜多光、菅野研一郎、久新莊一郎, “アントラセンの Birch 型シリル化反応の高効率化”, 第 61 回有機金属化学討論会, 福岡, 2014/9/25, P3A-01
- (21) D. Shitara, K. Kanno, S. Kyushin, “Stereoselective Synthesis of 9-alkenyl-10-alkynylanthracenes via Reductive Silylation and Desilylation Sequence”, The 4th International Symposium on Element Innovation, 桐生, 2014/10/24, P29
- (22) K. Kanno, Y. Niwayama, M. Ino, S. Kyushin, “Synthesis of Unsymmetrically Substituted Oligosilanes via Catalytic Selective Monoreduction of Dichlorooligosilanes”, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, 札幌, 2014/7/15, 2P015
- (23) D. Shitara, K. Kanno, S. Kyushin, “Stereoselective Synthesis of 9-alkenyl-10-alkynylanthracenes via

Reductive Silylation and Desilylation Sequence”, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, 札幌, 2014/7/14.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 研一郎 (KANNO KENICHIROU)
群馬大学・大学院理工学府・准教授
研究者番号：20360951