

シリレン錯体の合成とそのポリシラン化学への応用

Synthesis of silylene complexes and their application to polysilane chemistry

代表研究者 東北大学理学部化学科助手 飛田博美
Res. Assoc., Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tohoku Univ.
Hiromi TOBITA

We extended our research on the following two reactions forming silylene complexes which we had discovered previously: (1) photolysis of alkoxydisilanylmetal complexes (where metal is Fe or Mn) to give alkoxy-bridged bis(silylene)metal complexes, and (2) photolysis of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{-SiMe}_3$ in the presence of trihydrosilane RSiH_3 to give silylene-bridged diiron complexes. As to reaction (1), we found that even on changing the alkoxy group(s) on the disilanyl group into thiolate or amino group, or on changing silicon into germanium, the same type of product always forms. As to reaction (2), we proposed a formation mechanism of the silylene-bridged diiron complexes based on the isolation of the derivatives of two intermediates. These diiron complexes were found to undergo thermal and photochemical geometric isomerization. Moreover, after changing the hydrogen on the silylene bridge of $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiH}^t\text{Bu})$ into iodine, treatment of the resulting complex with a strong Lewis base, NMI or DMAP, gave the first silanetriyldiiron complex [$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Si}^t\text{Bu}\cdot\text{Base})$] I. We found a new method of synthesizing the third type of silylene complex: The reaction of sterically very hindered dihydrosilane R_2SiH_2 ($\text{R}=\text{mesityl}$ or 2,4,6-tri-isopropylphenyl) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ afforded a diiron complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiR}_2)$. All silylene- and silanetriyl-bridged diiron complexes synthesized in this study showed their ^{29}Si NMR signals at very low field (150~290 ppm).

研究目的

ポリシランは新しい機能性材料として注目を集めているが、その実用的合成法としては、現在のところアルカリ金属によるジハロシランのWurtz型カップリング反応があるのみである。しかしこの方法には、強力な還元剤を使用するために置換基がアルキル基およびアリール基に限られること、得られたポリシランの分子量分布が幅広く、また bimodal であることなどの欠点があり、新しい合成法の開発が望まれている。

これに答える有望な合成法の一つとして、近年遷移金属錯体触媒を用いるヒドロシランの脱水素縮合反応が活発に研究されている。この反応の利点は、穏和な条件下で進行するため各種官能基をポリシラン上へ導入しうること、および遷移金属錯体上の反応場の状態を配位子および金属を適当に選ぶことによって変化させ、それによってポ

リマーの重合度やタクティシティーなどを制御できる可能性があることである。しかし、現時点ではメチルシランの場合を除きケイ素数 20 程度までのオリゴマーが合成できているにすぎない。この反応の機構として、現在 (1) シリレン錯体中間体を経由するもの、および (2) σ 結合メタセシス反応を経由するものの二つが提案されているものの、研究は始まったばかりであり、真の反応機構を確定するには程遠い段階にある。

本研究の目的は、機構 (1) で中間体として仮定されているシリレン錯体の安定な誘導体をいくつか合成し、その構造と性質を明らかにすること、およびその成果を基礎としてヒドロシラン重合の機構に関する知見を得、ポリシランの触媒的合成法を改良することである。

研究経過

我々はすでに、2種の異なるシリレン錯体の合

成法を開発し報告している。すなわち、(1) アルコキシシラニル錯体の光反応によるアルコキシル基で架橋安定化されたビス(シリレン)錯体の合成、および(2) トリヒドロシラン存在下でのシリル(カルボニル)鉄錯体の光反応によるシリレン架橋鉄二核錯体の一段階での合成である。本研究では、まず(1)に関連する研究として、中心金属としてすでにシリレン錯体を得ている鉄およびマンガンの代わりにコバルトを用いて、またドナーとしてアルコキシ基の代わりにチオレート基およびアミノ基を用いて、さらにケイ素を同族のゲルマニウムに1個または2個置換して、ドナーで安定化されたビス(シリレン)錯体(およびそのゲルマニウム誘導体)の合成を試みた。また、得られた錯体のうちいくつかは動的挙動を示すことを見だし、それらの速度論的研究を温度可変 NMR 分光法を用いて行った。一方、(2)に関連する研究としては、シクロペンタジニル配位子上にメチル基を導入したものをを用い、またトリヒドロシランの置換基を変えることによって、シリレン架橋鉄二核錯体の生成機構の中間体に対応する錯体の安定化を試みた。また、シリレン架橋二核錯体の熱および光による幾何異性化反応、シリレンケイ素上の置換基の引抜き反応なども検討した。以上のほかに、ドナーによる安定化のない“真の”単核シリレン錯体を目指して、極めてかさ高い置換基を二つ持つジヒドロシランを合成し、これと遷移金属カルボニル錯体との反応を行った。以上の研究で得られた新規化合物については、各種スペクトル学的研究により構造と性質を明らかにし、また一部の興味深い錯体については X 線結晶構造解析によりそれらの構造を明らかにした。

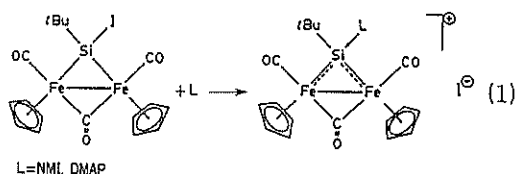
研究成果

研究成果を上記の研究経過に沿って述べる。まず、コバルト錯体を用いた研究として、 $(\text{MeO})_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$ と $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との低温での反応を行ったところ、 $(\text{MeO})_2\text{SiSiMe}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ を經由して生成したと考えられるビス(シリレン)錯体 $(\text{OC})_3\text{Co}\{\text{SiMe}_2\cdots\text{O}(\text{Me})\cdots\text{SiMe}_2\}$ に帰属される NMR シグナルが観測された。しかし、この生成物は極めて不安定なため単離には至っていない。

ケイ素上にアルコキシル基以外のドナーを持つ錯体については、 $(\text{OC})_5\text{MnSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{S}$ ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$) および $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NEt}_2$ ($\text{Cp}'=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) の光反応によって、それぞれ対応するドナーで架橋安定化されたビス(シリレン)錯体が生成することを確認した。また、ケイ素をゲルマニウムに置換した誘導体として $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{GeMe}_2\text{SiMe}_2\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{OMe}, \text{OBu}', \text{SBu}'$) および $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{GeMe}_2\text{GeMe}_2\text{OMe}$ を合成し、それらに光照射したところ、それぞれ対応するシリレン(ゲルミレン)錯体 $\text{Cp}'(\text{CO})\text{Fe}\{\text{SiMe}_2\cdots\text{Y}\cdots\text{GeMe}_2\}$ およびビス(ゲルミレン)錯体 $\text{Cp}'(\text{CO})\text{Fe}\{\text{GeMe}_2\cdots\text{O}(\text{Me})\cdots\text{GeMe}_2\}$ が生成することを見いだした。これらの錯体は NMR タイムスケールでフラクショナルな挙動を示し、その温度可変 NMR 分光法による研究からゲルミレン配位子のみがドナーを解離して $\text{Fe}=\text{Ge}$ 結合の回りで回転していることが明らかになった。

我々は、トリヒドロシラン RSiH_3 ($\text{R}=\textit{t}\text{-Bu}, (\text{CMe}_2)_2\text{H}$) 存在下で $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ に光照射すると、三つの Si-H 結合のうち二つが反応し、二核錯体 $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiHR})$ が赤色結晶として得られることを以前報告した。しかし、その反応機構は推定の域を脱していなかった。今回新たに Cp 配位子を Cp' 配位子に換えた錯体を、またトリヒドロシランとして $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SiH}_3$ を用いて本反応を検討した。その結果、二つの中間体、すなわち $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ から光照射により CO が解離し、これにトリヒドロシランが酸化的付加した錯体 $\text{CpFe}(\text{CO})\text{SiMe}_3(\text{H})(\text{SiH}_2\text{R})$ 、およびこれから Me_3SiH が還元脱離した後 CO が再結合した錯体 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiH}_2\text{R}$ に対応する錯体を比較的安定に単離することに成功し、推定していた機構を確認することができた¹⁾。また、生成したシリレン架橋二核錯体には三つの幾何異性体が可能であるが、それらは室温で熱的に比較的ゆっくりと相互異性化しており、またそれらの比率は配位子およびケイ素上の置換基のかさ高さに依存していることがわかった。一方、光化学的定常状態での異性体比はこれと異なっていることもわかった²⁾。

$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiHR})$ のケイ素上の H を I または Br に変換した後、強いルイス塩基である *N*-メチルイミダゾールまたはジメチルアミノピリジンで処理すると、ケイ素上のハロゲンがルイス塩基で置き換えられ、初めてのドナーで安定化された陽イオン性シリントリル架橋二核錯体が生成することを見いだした (式 1)⁹⁾。この錯体の各種スペクトルおよび X 線構造解析の結果は、 $\mu\text{-SiR}$ 配位子と Fe_2 ユニットの間に多重結合性が存在することを示唆している (Fig. 1)。



二つの置換基を持つジヒドロシランとカルボニル錯体との反応からは、CO の解離による配位不飽和錯体の生成に続く Si-H 結合の酸化的付加というサイクルが 2 度繰り返され、水素が 1 分子脱離して単核もしくは二核のシリレン錯体が生成する可能性がある。ここでケイ素上の置換基をかき高くしていけば、その立体障害により単核錯体が優先され、またシリレンケイ素は試薬の攻撃またはドナーの配位から立体的に保護されて安定化されると期待される。そこで、置換基としてメチル基およびさらにかき高い 2,4,6-トリイソプロピルフェニル基を持つジヒドロシランを合成し、これらと $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ との反応を検討した。その結果、期待に反してどちらの場合にも単核錯体は得られず、二核錯体 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SiR}_2)$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3, 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Pr}_3$) が生成した。このことから、中間に生成すると推定される単核のシリレン錯体またはヒドリド(シリル)錯体は極めて活性であり、ケイ素上の置換基としては最もかき高いものの一つとみなされている 2,4,6-トリイソプロピルフェニル基でも速度論的安定化を達成するのに十分でないことがわかる。

以上述べたシリレン架橋二核錯体およびシリントリル架橋二核錯体は、²⁹SiNMR スペクトル

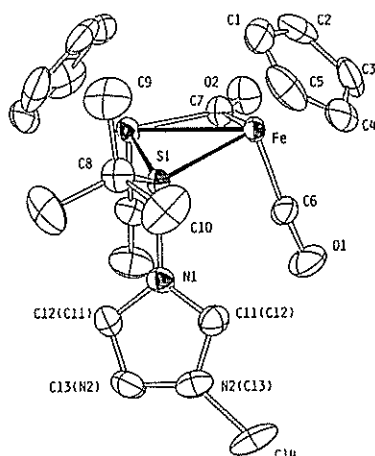


Fig. 1. Crystal structure of 1-I (ORTEP, thermal ellipsoids at the 30% probability level. H atoms omitted). Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Si···I 5.388 (2), Si-Fe 2.262 (2), Si-N1 1.885(7), Si-C8 1.910 (9), Fe-Fe' 2.626(2), Fe-C6 61.745(6), Fe-C 71.913(8), C6-O1 1.137(8), C7-O2 1.185(12); Fe-Si-Fe' 70.96(7), C8-Si-N1 96.2(4); SiFe₂ plane and Si-C8 vector 143.2, SiFe₂ plane and Si-N1 vector 120.7.

で 150~290 ppm という極めて低磁場に架橋ケイ素のシグナルを示すことがわかった。このような低磁場シフトは前例を見ないものである。これは架橋アルキリデンおよびアルキリジン錯体の場合と同様の傾向であり、ケイ素と二つの鉄とが作る三角形の結合が単なる単結合の組合せではなく、ケイ素から Fe_2 への強い σ 供与およびケイ素と Fe_2 ユニットの対称性の合う π 型の軌道同士の相互作用の組合せから成り立っていることを示唆している。

これらの結果から、鉄カルボニル錯体とトリヒドロシランまたはジヒドロシランとの反応では、シリレン架橋二核錯体が比較的容易に生成し、この錯体は熱的にかかなり安定であり、ヒドロシランの重合反応は引き起こさないことが明らかになった。また、架橋シリレンのケイ素は、単なるシリル錯体やシランのケイ素と大きく異なる、二つの遷移金属との結合の影響を強く受けた特殊な性質を示すことがわかってきた。

今後の課題と発展

以上述べたように、本研究において現在までに三つの異なるシリレン錯体の合成法を確立し、またそれらの構造と性質を明らかにすることができた。しかし、これらの錯体は酸素および水に敏感で取り扱いに細心の注意を要する上に、多くの場合その合成に光反応を利用しているため大量に得ることがむずかしく、反応性および触媒活性の検討は遅々として進展していないのが現状である。今後の課題として、シリレン錯体を大量に合成単離する方法およびそれらを空気に触れさせることなくオートクレーブ中での反応に持ち込む方法を確立することが挙げられる。その実現こそがシリレン錯体をポリシラン化学へ応用して行く上で不可欠であることを実感している。また、本研究で見いだしたシリレンおよびシラントリイル架橋錯体は、基本的で新しい結合様式を含んでいるとともに、金属表面に化学吸着した有機ケイ素化学種

のモデルとなり得るものである。したがって、この種の錯体の合成と性質の研究を幅広く展開することにより、不均一系触媒上での有機ケイ素種の挙動の解明や、金属表面への有機ケイ素基の接合への応用などへと研究を発展させ得る可能性がある。

発表論文

- 1) Y. Kawano, H. Tobita and H. Ogino: Photoreactions of silyliron (II) complexes $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in the presence of trihydrosilanes, *J. Organomet. Chem.*, 印刷中.
- 2) Y. Kawano, H. Tobita and H. Ogino: Reversible thermal and photochemical interconversion between *cis*- and *trans*-Isomers of a silylene-bridged diiron complex $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SiHTol})$ ($\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5, \text{Tol} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 投稿中.
- 3) Y. Kawano, H. Tobita and H. Ogino: $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Si}^t\text{Bu}\cdot\text{NMI})]$ I: The first silanetriplydiiron complex, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 843 (1991).