

遷移金属錯体を用いたチオールとヒドロシランの脱水素縮合反応

福本晃造* 笠実千穂** 大家 創** 中沢 浩***

Synthesis of Silylthioether via Dehydrogenation of Thiol and Hydrosilane Catalyzed by a Transition Metal Complex

Kozo FUKUMOTO* Michiho KASA** Tsukuru OYA** Hiroshi NAKAZAWA***

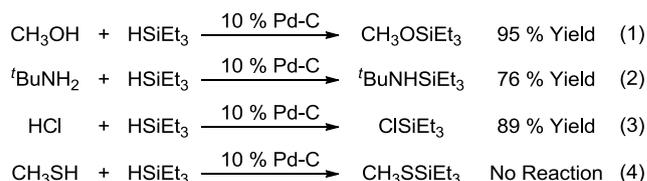
ABSTRACT

Photo reaction of Et_3SiH with PhSH in the presence of a stoichiometric amount of $\text{Cp}[\text{M}](\text{CO})_2\text{Me}$ ($[\text{M}] = \text{Fe}(\mathbf{1}), \text{Mo}(\text{CO})_3(\mathbf{2})$) exhibited dehydrogenative Si-S coupling reaction to give Et_3SiSSPh . Catalytic condensation with $\text{CoFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ could be achieved under heat conditions. In order to optimize the dehydrogenative coupling reaction catalyzed by $\mathbf{1}$, several solvents were examined, and toluene and 1,2-dichloroethane were found to be the best solvents. The molar ratio of $\mathbf{1}$, thiol and hydrosilane was also examined and it was found that TON of 20 was recorded when the ratio was 1 : 10 : 1000. A plausible reaction mechanism is proposed involving an Fe(IV) complex with SiEt_3 , SPh and H ligands, from which reductive elimination of SiEt_3 and SPh takes place to give Et_3SiSSPh .

Keywords: hydrosilane, thiol, dehydrogenative coupling, catalyst, transition metal

1. はじめに

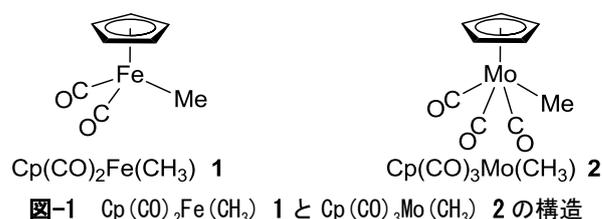
官能基を複数有する有機化合物において、特定の部位を選択的に反応させるには、他の官能部位を反応しないように保護しておくことが必要となる。この保護基としてシリル基がよく用いられている^{(1),(2)}。このような観点から、シリル基を有機物に導入する反応は有機化学において重要な反応となる。シリル基導入反応として広く利用されているものにハロゲン化ケイ素化合物と有機物のアルカリ金属塩との反応がある⁽³⁾。この反応は化学量論反応であり、また、ハロゲン化アルカリが塩として副生する。近年、原子効率、取り扱いの容易さ、環境への配慮などの観点から、遷移金属触媒を用いたヒドロシランと有機物との脱水素縮合反応が注目を集めている。Sommerらは、パラジウムチオール(Pd-C)存在下、アルコール(R-OH)、アミン(RNH₂)、そして塩化水素(HCl)とヒドロシランを反応させることにより触媒的脱水素縮合反応が進行し、高収率でのシリル基を導入することに成功した^{(4),(5)} (eq. 1-4)。しかし、アルコールと等電子構造をもつチオール(R-SH)に対しては、この反応はまったく活性を示さない。これはチオールの硫黄原子上に存在する孤立電子対が、触媒活性種に強く配位することにより、触媒の活性を低



下、あるいは阻害するためと考えられる。このように、触媒的脱水素縮合反応において、硫黄原子は触媒毒として作用することが知られている^{(4),(6),(7)}。このように困難なチオールとヒドロシランの脱水素縮合反応は、Wilkinson触媒(Pdナノ粒子)とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)を用いた方法でのみ達成されている^{(8),(9),(10)}。本研究では、安価な遷移金属である鉄、モリブデンを用いたチオールとヒドロシランの脱水素縮合反応に成功したので報告する⁽¹¹⁾。

2. 結果と考察

鉄メチル錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CH}_3)$ ($\mathbf{1}$, 図-1)に対し、1当量のベンゼンチオール(PhSH)、トリエチルシラン(HSiEt_3)を加えたトルエン溶液を、窒素雰囲気下、中圧



* 一般科 講師

** 大阪市立大学大学院理学研究科

*** 大阪市立大学大学院理学研究科 教授

表-1 メチル錯体を用いた PhSH と HSiEt₃ との化学量論反応

Me Complex + PhSH + HSiEt ₃ $\xrightarrow[\text{Toluene, 24 H}]{\text{hv or } \Delta}$ PhS-SiEt ₃				
Entry ^a	Complex	Condition	¹ H NMR yield of PhSSiEt ₃ (%)	TON ^b
1	1	hv	47	0.47
2	1	80 °C	0	0
3	2	hv	6.0	0.06
4	2	100 °C	0	0

^aEntries 1-4 : 0.025 M solution.^bTON was determined by the ¹H NMR yield of PhSSiEt₃.

水銀灯を用いて 24 時間照射を行った。反応終了後の溶液を調べたところ、トリエチルシリルベンゼンチオール(PhSSiEt₃)の生成を、¹H NMR 収率 47 %で確認した(表-1, entry 1)。なお、PhSSiEt₃については、合成例が報告されていなかったため、Davis らの報告⁽¹²⁾を参考に、別途合成を行っている。我々が見出したこの反応は、鉄触媒を用いてチオールとヒドロシランの脱水素縮合反応を行った初めての報告である⁽¹¹⁾。同様の反応を、加熱条件下でも試みた。鉄メチル錯体に対して、1 当量の PhSH と HSiEt₃を含むトルエン溶液を作成し、80°C 条件下、24 時間の反応を行い、反応溶液を調べたが、PhSSiEt₃の生成を確認することができなかった(表-1, entry 2)。モリブデンメチル錯体 Cp(CO)₃Mo(CH₃) (2, 図-1)を用いた、同様の検討も行った(表-1, entries 3, 4)。反応溶液を調べたところ、照射条件下ではわずかな脱水素縮合反応の進行を観測できたが、加熱条件下では、観測することができなかった。以上より、鉄メチル錯体もしくはモリブデンメチル錯体を、チオールとヒドロシランに対し、化学量論量用いた場合、照射条件下において脱水素縮合反応が進行することが明らかになった。次に、これらの反応を触媒反応へと展開するため、触媒量の遷移金属錯体を用いた脱水素縮合

表-2 メチル錯体を用いた PhSH と HSiEt₃ との触媒反応

Me Copmplex + 10 eq. PhSH + 100 eq. HSiEt ₃ $\xrightarrow[\text{Toluene, 24 H}]{\text{hv or } \Delta}$ PhS-SiEt ₃				
Entry ^a	Complex	Condition	¹ H NMR yield of PhSSiEt ₃ (%)	TON ^b
1	1	hv	0.36	0.036
2	1	80 °C	87	8.7
3	2	hv	0.42	0.042
4	2	100 °C	1.8	0.18

^aEntries 1-4 : 0.025 M solution.^bTON was determined by the ¹H NMR yield of PhSSiEt₃.

反応について検討を行った(表-2)。

鉄メチル錯体に対し、10 当量の PhSH、100 当量の HSiEt₃を加えたトルエン溶液を作成し、照射を行った。反応終了後の溶液を調べたところ、脱水素縮合反応の進行は観測されたが、触媒反応を達成するには至らなかった(表-2, entry 1)。しかし、反応溶液を 80 °C 加熱したところ、触媒の脱水素縮合反応の進行が観測された(TON = 8.7, 表-2, entry 2)。この反応を C₆D₆ 溶媒中に行い、¹H NMR を用いて反応後の溶液を調べたところ、H₂とアセトアルデヒド(MeCHO)の生成も確認した。照射条件、加熱条件下での反応検討を、モリブデンメチル錯体に対しても行った。共に脱水素縮合反応が観測され、加熱条件下の方が、より反応活性が高かったが、触媒反応を達成するには至らなかった(表-2, entries 3 and 4)。

加熱条件下、鉄メチル錯体を用いた反応では、PhSH と HSiEt₃の触媒的脱水素縮合が観測されたため、反応機構について検討を行った(図-2)。鉄メチル錯体 1 を加熱することで、鉄上のカルボニル基が、Fe-Me 結合に対して挿入し、アセチル錯体 1' が生成する。反応溶液中には、HSiEt₃ と PhSH が共存するため、錯体 1' と HSiEt₃ との反応、もしくは PhSH との反応が予想される。HSiEt₃ と反応した場合、錯体 1' に対し Si-H 結合の酸化的付加、アセトアルデヒド(MeCHO)の還元的脱離が進行し、16 電子シリル錯体 a が生成する。この錯体に、PhSH の酸化的付加、PhSSiEt₃の還元的脱離により、ヒドリド錯体 c が生成する。錯体 c に対して HSiEt₃ が酸化的付加、H₂の還元的脱離を経由することで錯体 a

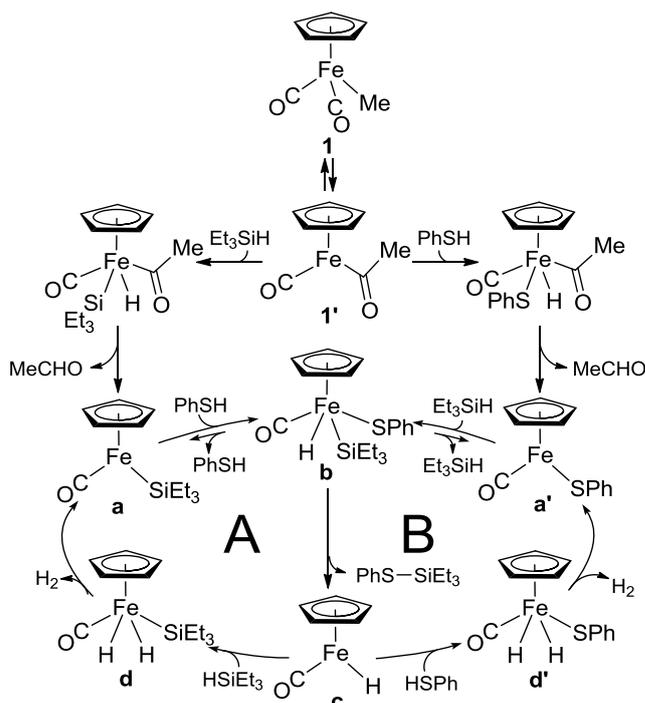


図-2 予想される触媒サイクル

表-3 各種溶媒中での脱水素縮合反応検討

$1 + 10 \text{ eq. PhSH} + 100 \text{ eq. HSiEt}_3 \xrightarrow[24 \text{ H}]{80 \text{ }^\circ\text{C}} \text{PhS-SiEt}_3$			
Entry ^a	Solvent	¹ H NMR yield of PhSSiEt ₃ (%) ^b	TON ^c
1	Toluene	58	5.8
2	1,2-dichloroethane	59	5.9
3	THF	4.0	0.4
4	NEt ₃	0	0
5	DMA	0	0
6	DMF	0	0

^aEntries 1-6 : 0.25 M toluene solution.^bYields were based on PhSH.^cTON was determined by ¹H NMR yield of PhSSiEt₃.

表-4 反応試薬の量比検討

$1 + \text{PhSH} + \text{HSiEt}_3 \xrightarrow{80 \text{ }^\circ\text{C}} \text{PhS-SiEt}_3$					
Entry	1 : PhSH : HSiEt ₃ ^a	solvent	Time / H	¹ H NMR yield of PhSSiEt ₃ (%) ^b	TON ^c
1	1 : 10 : 10	toluene	12	0	0
2	1 : 10 : 50	toluene	12	51	5.1
3	1 : 10 : 100	toluene	24	>99	10
4	1 : 10 : 100	toluene	12	34	3.4
5	1 : 100 : 1000	none	12	20	20
6	1 : 100 : 1000	none	24	6.8	6.8

^aMolar ratio of 1, PhSH and HSiEt₃.^bYields were based on PhSH.^cTON was determined by the ¹H NMR yield of PhSSiEt₃.

が再生され、触媒サイクルが完成する(サイクル A)。一方、錯体 **1**'に PhSH の S-H 結合が酸化的付加した場合、MeCHO の還元的脱離を経て 16 電子チオラト錯体 **a**'が生成する。これに、HSiEt₃ の酸化的付加、PhSSiEt₃ の還元的脱離が進行することで錯体 **c** が生成する。錯体 **c** に対して PhSH が酸化的付加、H₂ の還元的脱離が進行することで、錯体 **a**'が再生される(サイクル B)。先のが加熱条件での反応検討では、HSiEt₃ を過剰量添加した場合のみ、脱水素縮合反応が進行した。これは錯体 **c**、もしくは錯体 **a**'の熱力学的安定性が低いため分解反応が進行しやすく、過剰量の HSiEt₃ を共存させ、次の反応を促すことで触媒サイクルが有効に働いたと考えられる。

次に、触媒活性を向上させるための検討を行った。1,2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン(THF)、トリエチルアミン(NEt₃)、ジメチルアセトアミド(DMA)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)中で反応を検討したところ、NEt₃, DMA, DMF 中では、PhSSiEt₃ の生成を全く確認することができなかったが、1,2-ジクロロエタン中ではトルエン中と同程度、THF 中ではわずかではあるが脱水素縮合反応が観測された(表-3)。分子内にルイス塩基性の高い孤立電子対を有する溶媒中では、反応系中で生成する 16 電子錯体などの化学種と反応してしまい、反応が阻害されることに起因すると思われる。一方で、1,2-ジクロロエタンの様に、ハロゲン原子を含む溶媒であっても、脱水素縮合反応が進行することが分かった。ハロゲン系溶媒による環境負荷に配慮し、以後の検討はトルエンを溶媒として用いた。

鉄メチル錯体 **1** の 0.25 mol/L トルエン溶液を作成し、添加する基質、量比、反応時間について検討を行った(表-4)。PhSH と HSiEt₃ をそれぞれ 10 当量用いて反応を行ったところ、PhSSiEt₃ の生成は確認できなかった(entry 1)。しかし HSiEt₃ のみをさらに添加することにより、触媒活性が向上することが明らかになった(entries 2, 3)。Entry 3 では添加した PhSH がすべて PhSSiEt₃ に変換された。このことから、チオールに対

して、ヒドロシランを過剰量添加することで、触媒活性向上が可能であることが分かった。また、entry 1 と entry 4 との比較では、チオールとヒドロシランに対して、添加する鉄メチル錯体の量比を少なくすることで、触媒活性の向上がみられている。これら 2 点を踏まえ、entry 5 では鉄メチル錯体に対し、100 当量のチオール、1000 当量のヒドロシランを加え、反応を検討したところ、これまでの反応の中で、最大の触媒活性(TON = 20)を示した。この反応の反応時間を 24 時間に延ばしたところ、反応溶液に含まれる PhSSiEt₃ は減少した。これは系中で生成する化学種によって、PhSSiEt₃ の分解反応が進行したためだと思われる。反応時間としては、12 時間が最適条件であることが明らかとなった。

3. 実験項

(1) 一般事項

すべての操作は、窒素雰囲気下、シュレンク管を用いて行った。トルエンは金属ナトリウム、ジクロロエタン、DMA、DMF は水素化カルシウムを用いて脱水を行った後、蒸留操作を行い精製した。各種 NMR スペクトル(¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H})の測定には、JEOL 社 JNM-AL400 を使用した。¹H, ¹³C{¹H} NMR スペクトルは、それぞれの溶媒のピークを参照ピークとした。²⁹Si{¹H} NMR スペクトルは、テトラメチルシラン($\delta = 0 \text{ ppm}$)を参照ピークとした。

(2) PhSSiEt₃ の各種 NMR スペクトル

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C) $\delta = 0.64$ (q, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 6H, CH₃CH₂), 0.96 (t, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 9H, CH₃CH₂), 6.97 (d, $J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, Ph), 7.49-7.51 (m, 3H, Ph). ¹³C{¹H} NMR (100.4 MHz, C₆D₆, 25 °C) $\delta = 5.70$ (CH₃CH₂), 7.41 (s, CH₃CH₂), 126.95, 128.98, 132.01, 135.59 (Ph). ²⁹Si{¹H} NMR (79.3 MHz, C₆D₆, 25 °C) $\delta = 23.37$.

(3) 遷移金属錯体を用いた、PhSH と HSiEt₃ の化学量

論的脱水素縮合反応

Cp(CO)₂Fe(CH₃) (1) (0.205 mmol, 40.0 mg)のトルエン溶液(8.19 mL, 0.025 M)を作成した。この溶液に PhSH (0.205 mmol, 0.02 mL)と HSiEt₃ (0.205 mmol, 0.03 mL)を添加した。その後、25 °C で光照射、もしくは 80 °C で 24 時間加熱を行った。100-150 Pa で揮発性の物質を除去した後、標準物質としてジフェニルメタン(Ph₂CH₂) (0.205 mmol, 34.3 μL)を添加し、¹H NMR によって PhSSiEt₃ の収率を求めた。Cp(CO)₃Mo(CH₃) (2)に対しても、同様に、各基質を含んだトルエン溶液を作成し、25 °C 光照射もしくは 100 °C 加熱を 24 時間行った後、PhSSiEt₃ の収率を求めた。

(4) 鉄メチル錯体を用いた PhSH と HSiEt₃ の触媒的脱水素縮合反応

Cp(CO)₂Fe(CH₃) (1) (0.112 mmol, 22.0 mg)を量り取り、トルエン溶液(0.46 mL, 0.25 M)を作成した。この溶液に PhSH (1.12 mmol, 115 μL)と HSiEt₃ (11.2 mmol, 1.79 mL)を添加した。その後、80 °C 加熱を 24 時間行った。100-150 Pa で揮発性の物質を除去した後、標準物質として Ph₂CH₂ (0.560 mmol, 93.6 μL)を添加し、¹H NMR により PhSSiEt₃ の収率を求めた。

4. まとめ

本研究では、光照射条件下、遷移金属錯体を用いたチオールとヒドロシランの脱水素縮合反応に初めて成功した。鉄メチル錯体を用い、加熱条件下で反応を行うことで、触媒的縮合反応が進行することを明らかにした。この反応では、トルエン、もしくは CH₂Cl₂ が最適溶媒であり、大過剰量の HSiEt₃ を用いることで TON = 20 まで触媒活性を向上させることに成功した。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費若手研究(B)(No. 23750067)の助成を受けたものである。

参考文献

- (1) Green, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Group in Organic Synthesis*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, p 116, 1999.
- (2) Sartori, G.; Ballini, R.; Bigi, F.; Bosica, G. Maggi, R.; Righi, P. *Chem. Rev.*, 104, pp. 199-205, 2004.
- (3) Armitage, D. A. F. *Chemistry of Compounds with Silicon-Sulphur, Silicon-Selenium and Silicon-Tellurium Bonds*; Patai, S.; Rappoport, Z. Eds.; John, Wiley & Sons: Tronto, p 213, 1991 and references there in.
- (4) Sommer, L. H.; Citron, J. D. *J. Org. Chem.*, 32, pp. 2470-2472, 1967.
- (5) Sommer, L. H.; Lyons, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, pp. 1521-1522, 1967.
- (6) Baruah, J. B.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Organometallics*, 15, pp. 456-459, 1996 and references therein.
- (7) Corriu, R. J. P.; Fernadez, J. M.; Guerin, C.; Kpton, A. *Bull. Chem. Soc. Belg.*, 39, pp. 783-790, 1980.
- (8) (a) Ojima, I.; Nihonyanagi, M. *J. Organomet. Chem.*, 50, pp. C26-C28, 1973 (b) Ojima, I. *J. Organomet. Chem.*, 57, pp. C42-C44, 1973 (c) Brauah, J. B.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 101, pp. 17-24, 1995 (d) Chauhan, B. P. S.; Boudjouk, P. *Tetrahedron Lett.*, 41, pp. 1127-1130, 2000.
- (9) Chung, M. -K.; Schlaf, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 7386-7392, 2004.
- (10) Harrison, D. J.; Edwards, D. R.; McDonald, R.; Rosenberg, L. *Dalton Trans.*, pp. 3401-3411, 2008.
- (11) Fukumoto, K.; Kasa, M.; Oya, T.; Itazaki, M.; Nakazawa, H. *Organometallics*, 30, pp. 3461-3464, 2011.
- (12) Davis, F. A.; Rizvi, S. Q. A.; Ardecky, R.; Gosciniak, D. *J. J. Org. Chem.*, 45, pp. 1650-1653, 1980.