

# 不活性結合活性化のための電子豊富なピンサー型錯体の創製と触媒反応への応用

## Activation of Inert Bonds using Electron-Rich Pincer-type Complexes: Application to Catalytic System

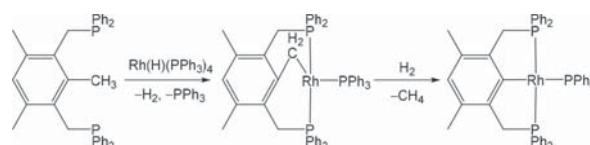
大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 助教 亀尾 肇

Graduate School of Engineering Science, Osaka Prefecture University, Hajime Kameo

### 1. はじめに

分子変換反応は結合開裂と結合形成の二つの素反応から成り立つ。これまでに様々な分子変換反応が開発されてきたが、その多くは特定の反応性の高い結合の開裂を経るものである。そのため、事前に活性な結合を導入する必要があることから、その変換には非効率な多段階の工程が含まれる。従来、切断困難と考えられてきた結合の活性化法が確立できれば、多段階の変換を必要としないより直接的な触媒的分子変換反応が実現できる。そのため、不活性な結合の切断法の開発は、より直接的な分子変換反応の開発に直結する重要な課題である。

近年、C-H結合をはじめとして、不活性な結合の活性化法の開拓は盛んに行われており、それらは多様な触媒反応に展開されている。これに対して、例えばC-C結合は熱力学的にも速度論的にも安定な結合であり、その活性化の報告例は限られている。Milsteinによって報告されたC-C結合の活性化反応の例をScheme 1に示す<sup>1)</sup>。その反応では、まずリン配位子のキレート効果によってベンジル位のC-H結合切断が誘起される。さらに水素分子との反応によりヒドリド種が再生したのち、熱力学的に安定なメタンの脱離を駆動力とすることで、不活性なC-C結合の活性化が達成されている。彼らの先駆的な研究は、今日でも有機金属錯体を用いたC-C結合切断を鍵反応とする触媒反応の開発を強く推進しているように見受けられる。



Scheme 1. Rh 錯体による C - C 結合切断反応

Si-F結合は最も強固な単結合の一つであり、その極めて高い安定性は半導体といった電子工学の分野<sup>2)</sup>や檜山カップリングのような触媒反応<sup>3)</sup>の駆動力に応用されている。その一方で、Si-F結合の切断反応を鍵とする触媒反応の報告はなく、遷移金属錯体の化学ではその結合を切断した化学量論的な反応さえ知られていない。もし、効果的なSi-F結合法を提案することができれば、Si-F結合切断を鍵反応とする新しい分子変換の可能性を示すことができる。

本研究では後周期遷移金属錯体を用いた初めてのSi-F結合の切断反応の開発に取り組んだ。その結果、イリジウムヒドリド種がSi-F結合を切断しうることを見出した。さらに、その反応詳細を密度汎関数理論(DFT)を用いて理論的に考察することで、Si-F結合切断反応はσ結合メタセシス機構によって進行することを明らかにした。

## 2. 実験結果

### 2.1 イリジウム錯体による Si - F 結合切断反応

遷移金属錯体による Si - F 結合切断反応を開発するべく、2つの*o*-ジフェニルホスフィノフェニル基と2つのフルオロ基を有するシラン  $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_2\text{Si(F)}_2$  (**1a**) と種々の遷移金属錯体との反応を検討した (式1)。その結果、トリス (トリフェニルホスフィン) カルボニルヒドリドイリジウム錯体 Ir (H) (CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**2**) との反応において、Si - F 結合が切断されることを見出した。錯体 **2** と **1a** を THF 中、60°C で 28 時間反応させることで、新規化合物  $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_2\text{Si}[\text{Ir(CO)(PPh}_3)_3]$  (**3**) が収率 85% で生成することを明らかにした。生成物 **3** の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定し、**1a** の 2 つの Si - F 結合の 1 つが切断されることを確認した (図1)。本切断反応は 40°C 程度の反応条件下でも十分に進行し、極めて温和な条件下で強固な Si - F 結合の切断反応が進行することがわかった。

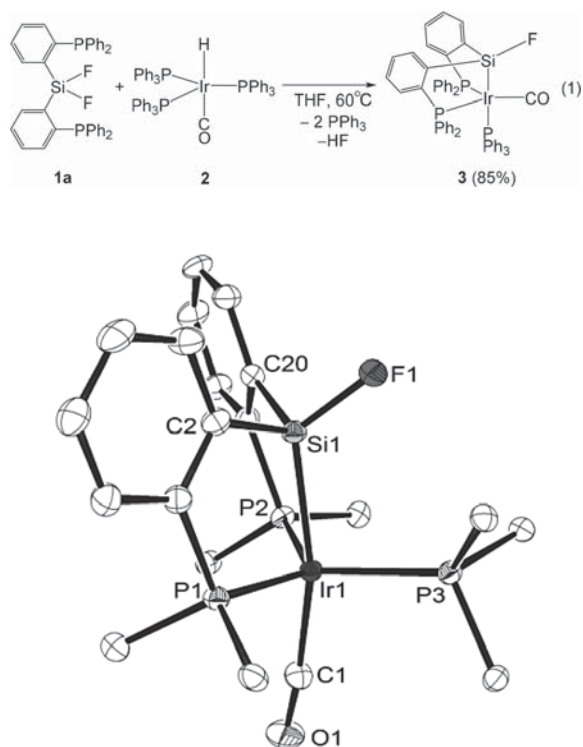
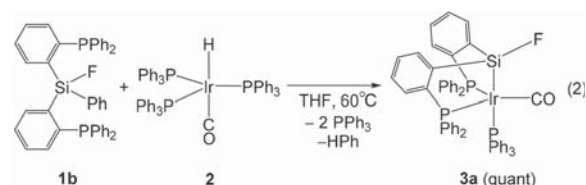


図1. 錯体 **3** の分子構造 (*ipso*-炭素を除くフェニル基は省略している。)

次に、Si - F および Si - Ph 結合を有するシラン化合物  $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_2\text{Si(F)(Ph)}$  (**1b**) と **2** の反応を検討したところ、Si - Ph 結合切断生成物が定量的に得られることがわかった (式2)。Ph<sub>3</sub>SiF の Si - F および Si - Ph 結合の結合解離エネルギーはそれぞれ 152 および 101 kcal/mol であり (B3PW91/6-311G (d,p) レベルによる算出)、強固な Si - F でなく Si - Ph 結合が切断されたことは合理的な結果である。その一方で、興味深いことに式2の反応は反応終了に 60 時間もの時間を有し、式1の Si - F 結合切断反応よりも随分と遅いことがわかった。このように Si - Ph 切断反応 (式2) が Si - F 結合切断反応 (式1) よりも遅いことから、これらの反応の律速段階は、結合切断過程ではないものと考えられる。そこで、トリフェニルホスフィンの添加効果を調査した。式1の反応系に 10 当量のトリフェニルホスフィンを加えると、反応が約 10 倍減速することが明らかになった。これは、リン配位子の交換過程が、切断反応の速度に大きく影響することを示すものである。これらの結果から、現段階ではリン配位子の交換過程が反応の律速段階であるものと推定している。



### 2.2 密度汎関数理論 (DFT 法) による Si - F 結合切断反応の考察

これまで遷移金属錯体によって Si - F 結合が切断された反応例はなく、その切断反応がどのような機構で進むのか、興味を持たれた。そこで、密度汎関数理論 (DFT 法) によって、その詳細を明らかにすることにした。一般に遷移金属錯体による結合の切断反応は 1. 酸化的付加反応 または 2.  $\sigma$  結合メタセシス反応の二つに大別できる (図2)。さらに 酸化的付加反応では、S<sub>N</sub>2 型の反応と協奏的な切断反応の二つに分類される。そこで、これら 3 つの機構を

区別するべく、それぞれの反応経路を探索した (Scheme 2)。計算パッケージには Gaussian 09 を用いて、B3PW91/Ir (SDD), C, H, F, O, Si, P (6-311G (d,p)) レベルの DFT 法を採用した。また、計算コストを軽減するため、リン配位子のフェニル基をメチル基に置換したモデル化合物を採用した。

協奏的な酸化的付加反応の進行は、配位不飽和な 16 電子錯体の生成が必要となる (Scheme 2a)。錯体 **2** と **1a** のリン配位子の交換反応から、配位不飽和錯体 **A** の生成が容易に想定されることから、まず **A** からの切断機構を検討した。錯体 **A** の Ir 周りには 2 つのリン、カル

ボニル、ヒドリド配位子が位置する。さらに Ir 中心から  $\sigma^*$  (Si - F) への強い電荷移動相互作用 ( $\Delta E_{\text{int}}(\text{Ir} \rightarrow \text{Si}) = 49.65 \text{ kcal/mol}$ ) が存在するため、**A** の Ir 周りは歪んだ四角錐構造 (square pyramidal geometry) となっている。また **A** の Si 周りは  $\text{Ir} \rightarrow \sigma^*$  (Si - F) の電荷移動相互作用の存在によって、Ir と F2 を apical 位に有する三方両錐構造となっている。興味深いことに Si - F 結合の酸化的付加の過程には、大きな活性化障壁 (13.4 kcal/mol) は存在せず、結合切断生成物 **B** を与えることがわかった。しかしながら、**B** は **A** よりも化学的に 4.1 kcal/mol ほど不安定であった。さらに、続く還元的脱離の過程には 31.7 kcal/mol もの高い活性化障壁が存在することがわかった。これは Ir - F 結合もまた強固な結合であるため、その切断に大きなエネルギーが必要になるためと考えられる。先に述べたように、実験系での反応は比較的温和な条件下で進行することから、協奏的な酸化的付加反応での進行は否定される。

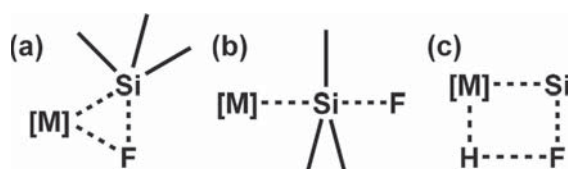
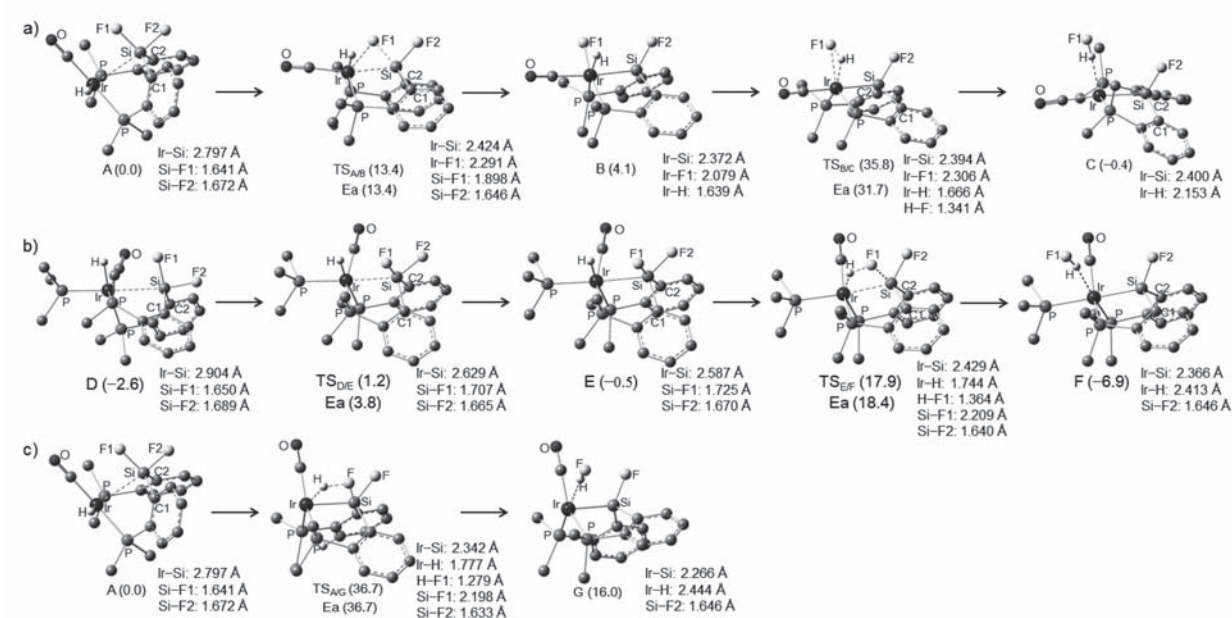


図 2. Si - F 結合切断反応の推定機構 (a) 協奏的な酸化的付加機構 (b)  $S_N2$  型酸化的付加機構 (c)  $\sigma$  結合メタセシス機構



Scheme 2. a) 協奏的な酸化的付加機構 b) 配位飽和錯体 **D** を経る  $\sigma$  結合メタセシス機構 c) 配位不飽和錯体 **A** を経る  $\sigma$  結合メタセシス機構 括弧内の数値は、標準状態におけるギブス自由エネルギーの相対値。

そこで、次に  $S_N2$  型機構を検討した。しかしながら、 $S_N2$  型機構では Si 原子から F 原子が解離する経路は、溶媒効果を考慮しても全く見出すことができなかつた。これはフルオロシランのフルオロ基が多く、 $S_N2$  型反応において脱離しないことと一致している。

次に  $\sigma$  結合メタセシスの機構を検討した (Scheme 2b)。まず、配位飽和な 18 電子錯体 **D** からの進行を想定した。錯体 **D** はトリメチルホスフィンを介して **A** と平衡の関係にあり、**A** よりも若干安定な構造である。錯体 **D** では **A** と同様に Ir 中心から  $\sigma^*$  (Si - F) への強い電荷移動相互作用 ( $\Delta E_{\text{int}}(\text{Ir} \rightarrow \text{Si}) = 45.21 \text{ kcal/mol}$ ) が存在し、さらに 3 つのリン、カルボニル、ヒドリド配位子が Ir 周りに位置していることから、Ir 周りは正六面体構造である。また、錯体 **D** のケイ素周りは Ir と F2 が apical 位を占める、三方両錐構造である。そのケイ素部位が C2 と F1 を apical 位に有する三方両錐構造に容易に異性化することで、**E** を与えることがわかつた。**E** では 1 つの Si - F1 結合 ( $1.725 \text{ \AA}$ ) が apical 位を占め、もう 1 つの Si - F2 結合 ( $1.670 \text{ \AA}$ ) よりも伸長している。その伸長した Si - F 結合と Ir - H 結合が四員環の遷移状態を形成することで ( $\sigma$  結合メタセシス)、Si - F 結合の切断が達成される。その結果、HF の脱離を伴って、生成物 **F** を与えることで、反応は発エルゴン反応となることがわかつた。切断段階の活性化エネルギーは  $20.5 \text{ kcal/mol}$  であり、温和な条件下で切断反応が進行する実験結果と矛盾しない。結合切断前の中間体 **E** において Si - F 結合が大きく伸長していることが、切断過程の活性化障壁の低下に寄与しているものと考えられる。

次に Si - F 結合配位不飽和な 16 電子錯体 **A** からの  $\sigma$  結合メタセシス機構の進行を検討した (Scheme 2c)。その機構では、先の切断反応の前駆体 **E** に対応する中間体は存在せず、切断段階の遷移状態は非常に不安定であった ( $E_a = 36.7 \text{ kcal/mol}$ )。このことから、配位不飽和な錯体 **A** を経る  $\sigma$  結合メタセシス機構の反応は否定される。

DFT 法の結果は、Si - F 結合切断反応が配位飽和な 18 電子錯体 **D** を経る  $\sigma$  結合メタセシス機構 (Scheme 2b) で進行することを明示するものであつた。また、伸長した Si - F 結合を有する超原子価ケイ素種が切断反応の前駆体として存在することを明らかにした。これらの成果は、Si - F 結合切断を鍵反応とする触媒反応を開発する上で、特に重要な知見になるものと考えている。

予備的な結果ではあるが、本稿に記した手法によって Si - F 結合のみならず、Si - O, Ge - F, Sn - F などの結合も活性化できることが明らかになっている。それらの結合もまた、これまで後周期遷移金属錯体では活性化できると考えていなかった結合群である。本研究で得た知見によって、不活性な結合の切断反応を鍵とした触媒的分子変換の開発が大きく進展してゆくものと期待する。

### 3. 謝辞

本研究は大阪市立大学大学院理学研究科物質分子専攻の川本達也氏、中沢浩教授との共同研究です。また、理論計算を行うにあたり、数多くの貴重なアドバイスを下された京都大学福井謙一記念研究センターの榎茂好特任教授に御礼申し上げます。最後に本研究を進めるにあたり、援助頂きました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝致します。

### 参考文献

- [1] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **364**, 699 (1993).
- [2] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 504 (1990).
- [3] Y. Nakao, T. Hiyama, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12975 (2008).

### 研究成果発表

- 1) 亀尾肇、川本達也、中沢浩、第 60 回有機金属化学討論会 P1C-23
- 2) 亀尾肇、石井翔、中沢浩、第 17 回ケイ素

化学協会シンポジウム P023

- 3) H. Kameo et al. manuscript in preparation.