

遷移金属を用いたアルカンの含ケイ素有機化合物への誘導

Transition-metal-mediated Transformation of Alkane to Silicon-containing Organic Compounds

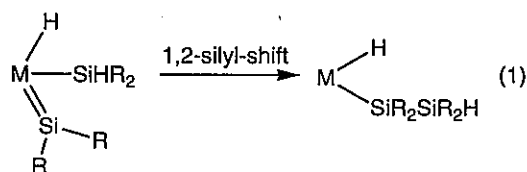
研究代表者 東北大学大学院理学研究科化学専攻 助手 岡崎 雅明
Research Associate, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University
Masaaki Okazaki

Hydrido(methyl)iridium(III) complex $\text{Ir}(\text{H})(\text{Me})\{\eta^2\text{-SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}(\text{PMe}_3)_2$ (1) reacted with H_3SiR ($\text{R} = n\text{-butyl, pentyl, hexyl}$) to give dihydridoiridium(III) complex $\text{Ir}(\text{H})(\text{Me})\{\eta^2\text{-SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}(\text{PMe}_3)_2$ (2) and H_2SiMeR . Mechanistic studies based on the ab initio MO calculations strongly suggested the generation of methyl(silylene) complex $\text{Ir}(\text{H})(\text{Me})(=\text{SiHR})\{\eta^2\text{-SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}(\text{PMe}_3)$ and the subsequent silicon-carbon bond formation via the 1,2-Me-shift of the methyl ligand to the silylene silicon atom. The electron-rich rhodium complex, which might be suitable for activation of the carbon-hydrogen bond, has been synthesized and characterized by the X-ray crystal structure analysis.

1. 研究目的

金属とケイ素の間に二重結合を有するシリレン錯体は、ヒドロシランの脱水素縮合反応、有機ケイ素化合物におけるケイ素上の置換基の再分配反応、あるいは不飽和有機化合物へのシリレン移動反応などにおける重要な中間体として近年注目を集め、その合成単離に向けて数々の試みがなされてきた。現在では、塩基で安定化されたシリレン錯体だけでなく、塩基で安定化を受けていない“真の”シリレン錯体の合成単離も報告されている。しかしながら、シリレン錯体が介在する触媒反応および化学量論反応において、古くから仮定されてきたシリレン錯体に特徴的な反応性に関しては、未解明な部分が多い。遷移金属触媒を用いたヒドロシランのオリゴマー化反応では、Si-Hの酸化的付加および1,2水素脱離によりシリレン錯体が中間体として生成すると考えられている。ケイ素鎖の伸長は、シリル(シリレン)錯体におけるシリル配位子のシリレンケイ素

への1,2転位による(式1)。我々は、シリレン



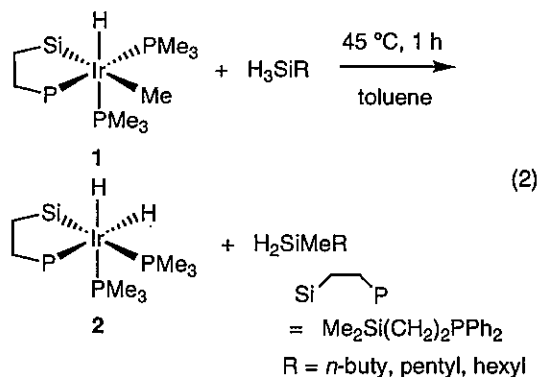
錯体に特有なこの転位反応に着目して、メチル(シリレン)錯体におけるメチル配位子の1,2-転位によるケイ素-炭素結合生成反応に関して検討した。メチル配位子を有する原料錯体としては、メタンの活性化のモデル錯体と考えられるヒドリド(メチル)錯体を用いた。

2. 研究経過

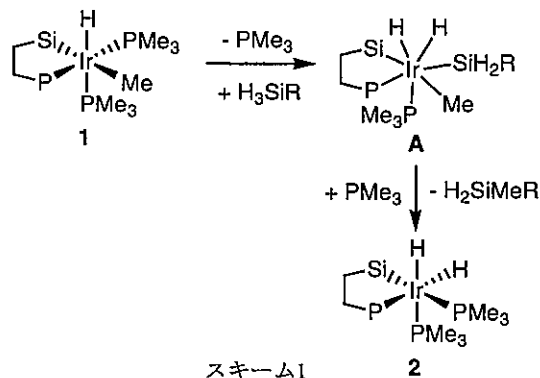
2-1. ヒドリド(メチル)錯体とトリヒドロシランとの反応

ヒドリド(メチル)イリジウム(III)錯体1とトリヒドロシランとを重ベンゼン中45°Cで反応させたところ、ジヒドリド錯体2とメチルジヒドロシラ

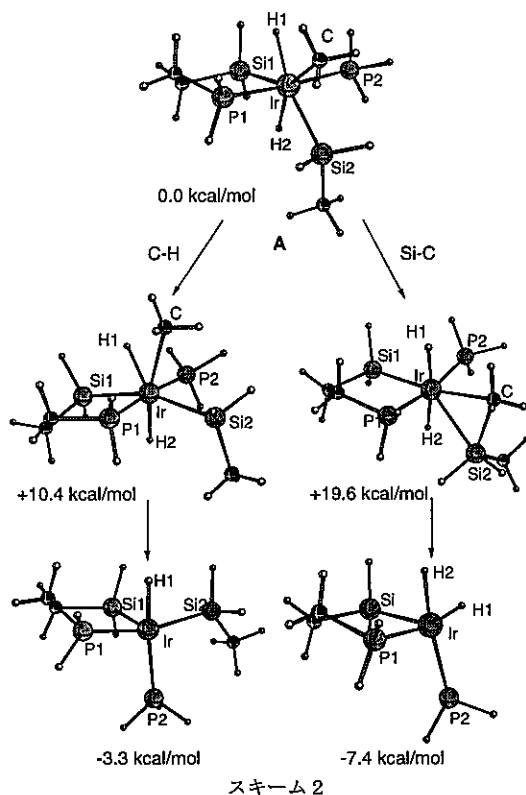
ンがほぼ定量的に生成した (式 2)。1からのメタン



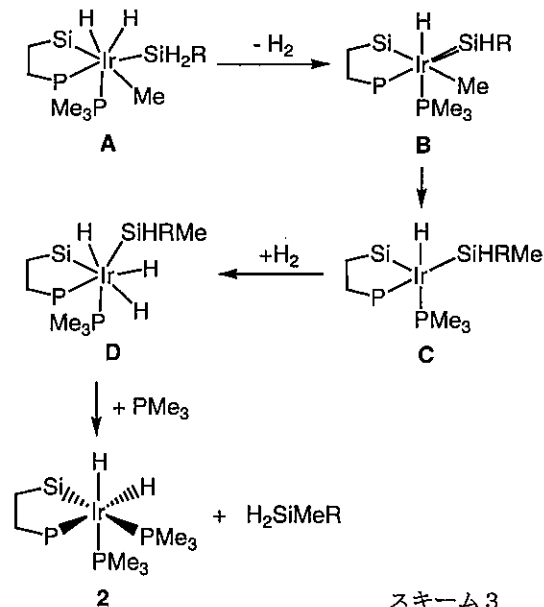
の還元的脱離およびトリヒドロシランの酸化的付加によるヒドリド(シリル)錯体 $\text{Ir}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{R})$ $\{\eta^2\text{-SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}(\text{PMe}_3)_2$ の生成は全く観測されなかった。式 2 の反応は、一見、Si-H の酸化的付加および Si-C の還元的脱離により説明できるように思われる (スキーム 1)。しかしながら、この機



構では、5 価のイリジウム錯体 A から選択的に Si-C の還元的脱離が起こる必要がある。密度汎関数法を用いて、中間体 A から C-H および Si-C の還元的脱離反応の活性化エネルギーを見積もった (スキーム 2)。中間体 A からの還元的脱離は Si-C および C-H 共に発熱的に進行することが分かる。また、Si-C の還元的脱離の活性化エネルギーは、C-H のそれと比較して、約 10 kcal/mol 高いことがわかった。このことから、式 2 の反応は SiH の酸化的付加および還元的脱離による機構 (スキーム 1) では説明できないことが明らかとなった。別の機構としてメチル(シリレン)錯体の発生とメチル配位子のシリレンケイ

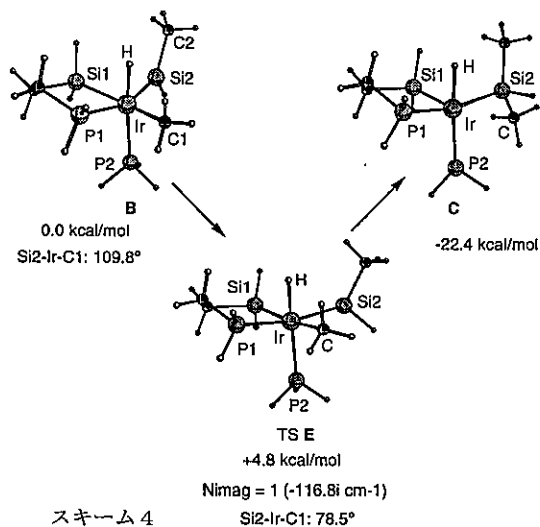


素への 1,2 転位反応を含む機構をスキーム 3 に示



す。トリヒドロシランの代わりに、シリレンが生成し得ないモノヒドロシランと錯体 1 と反応させては、ケイ素-炭素結合は生成せず、メタンの発生を伴いヒドリド(シリル)錯体が生成することも

スキーム3の機構を支持している。また、シリレン錯体の有効な捕捉剤として知られるメタノール存在化で式2の反応を行ったところ、 H_2SiMeR は全く得られなかったこともスキーム3の機構を支持している。中間体BおよびCの最適化構造およびその遷移状態Eをスキーム4に示す。この転位反応は、



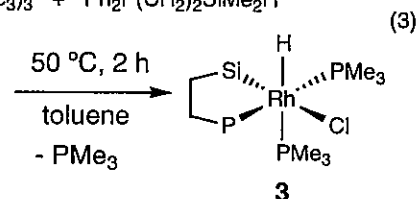
ケイ素-炭素結合の生成を伴うことから、大きく発熱的に進行する。また、遷移状態Eでは、シリレンケイ素とメチル配位子の炭素が他の部位の構造を中間体Bと比較してほとんど変化させることなく近づいており、活性化エネルギーは4.1 kcal/molと非常に小さくなっている。これらのことは、いったんメチル(シリレン)錯体が生成すれば、すぐさまメチル配位子が1,2転位して、ケイ素-炭素結合が生成することを示している。今後は異性体等の影響の考察を含め、各段階の反応をより詳細に議論していきたい。また、後周期遷移金属錯体では例がほとんどないものの、 σ -bond metathesisによる機構も考えられることから、その可能性についても検討していきたい。

2-2. 電子豊富な新規9族遷移金属錯体の合成

式2の反応で用いたヒドリド(メチル)錯体は、メタンの炭素-水素結合活性化のモデル錯体と考えられる。したがって、式2の反応を触媒的に回すことができれば、メタンとヒドロシランの脱水素カップリングが可能となる。本研究では、その前段階として、メタンなどアルカンの炭素-水素結合開裂反

応に高い活性を示すと考えられる、電子豊富な9族遷移金属錯体の合成を検討した。

ウィルキンソン型錯体 $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3$ と(2-ホスフィン)エチルシランとをトルエン中で反応させたところ、トリメチルホスフィンの解離およびヒドロシラン部分の酸化的付加によりロジウム(III)錯体3が収率87%で得られた(式3)。錯体



3の構造については、単結晶X線構造解析により決定した。錯体3のORTEP図を図1に示す。錯

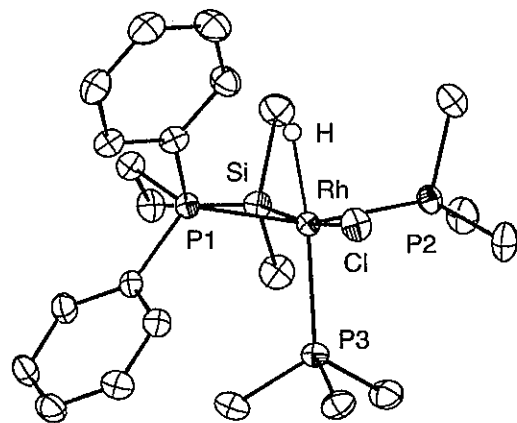
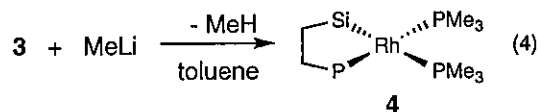


図1. 錯体3のORTEP図

体3は6配位八面体型構造をとっており、3つのリン原子はそれぞれmer-位に位置している。また、トランス影響の大きいヒドリドおよびシリル配位子はそれぞれシス位の位置関係にある。錯体3のトルエン溶液に1当量のMeLiを室温で加えるとメタンの発生を伴い、配位不飽和なシリルロジウム(I)錯体4が収率38%で得られた(式4)。



錯体4は3つの電子供与性のアルキル基をもつ初めてのシリルロジウム(I)錯体であり、新しい反応性の発現が期待される。また、錯体4は空気に対

し極めて鋭敏である。配位不飽和な錯体 4 は 1 分子のトリメチルホスフィンを容易に取り込み、18 電子則を満足するシリルロジウム(I)錯体 5 を与えた (式 5)。錯体 5 の ORTEP 図を図 2 に示す。錯体 5 は 5 配位三方両錐型構造をとり、アキシャル位には

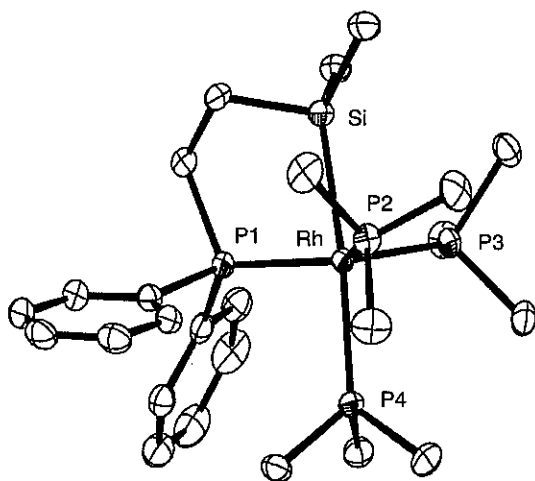
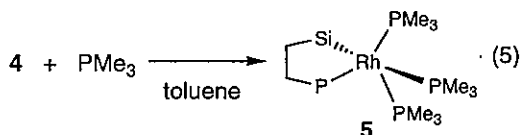
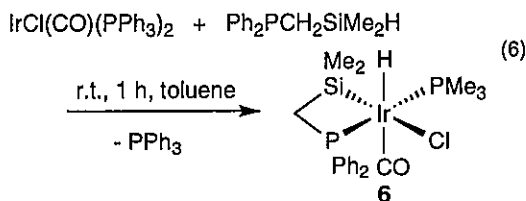


図 2. 錯体 5 の分子図

シリルおよびトリメチルホスフィン配位子が位置している。錯体 4 および 5 は、極めて電子供与能の強いシリルおよびホスフィン配位子を持っていることから、HOMO の d 電子のエネルギー順位は非常に高くなっていると予想され、炭素-水素結合開裂反応に対し、高い活性を示すと予想される。

著者はこれまで 9 族遷移金属錯体の支持配位子として(2-ホスフィノエチル)シリルを用いてきた。これは金属にホスフィンおよびシリル部分の 2 座でキレート配位し、安定な 5 員環を形成する。最近の研究でキレート配位子の bite angle を調整することにより、炭素-水素結合開裂反応等に対する活性が著しく向上することが分かってきた。そこで本研究では、一つ員数の少ない(ホスフィノメチル)シリル配位子をもつイリジウム錯体の合成を試みた。Vaska 錯体と $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ をトルエン中室温で反応させたところ、1 分子のトリフェニルホスフィンの解離を伴い、(ホスフィノメチル)シリルが 4 員環

キレートを形成したイリジウム(III)錯体 6 が生成した (式 6)。錯体 6 の ORTEP 図を図 3 に示す。



錯体 6 は 6 配位八面体型構造をとり、二つのリン及びケイ素は mer-配置をとっている。また、bite angle P1-Ir-Si は $71.07(9)^\circ$ であり、5 員環キレートの場合よりも約 10° 小さくなっている。bite angle が及ぼす反応性への影響については、今後明らかにしていきたい。

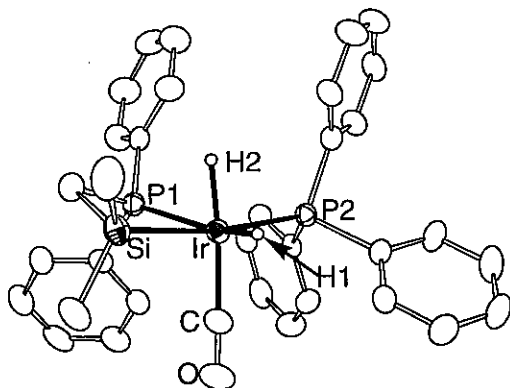


図 3. 錯体 6 の ORTEP 図

3. 研究成果

メチル配位子のシリレンケイ素への 1,2 転位による新しいケイ素-炭素結合生成反応を見出し、理論計算により活性化エネルギーを見積もった。

4. 今後の課題と発展

本研究で見出した結合生成反応は、アルカンとヒドロシランの脱水素縮合反応へ応用可能であり、金属中心を含む反応場の最適化が必要である。また、本素反応は、ケイ素以外の典型元素へも応用可能であり、種々の炭素-典型元素結合生成反応へ展開していきたい。

5. 発表論文リスト

1. M. Iwata, M. Okazaki, and H. Ogino, The 49th Symposium on Coordination Chemistry of Japan, p510, 1999.