

2 B 06
(B 1)ロジウム錯体触媒を用いたアルキンの
シリルホルミル化反応機構の理論的研究

越智紀章・沢辺恭一・薩摩篤・松田勇

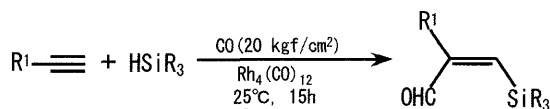
名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

ab initio 分子軌道法を用いて、ロジウム錯体触媒を用いたアルキンのシリルホルミル化反応機構の理論的研究を行った。平面型錯体 $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SiMe}_3)$ を出発とした反応経路を検討した結果、Rh-Si 結合への C-C 三重結合挿入、CO の挿入、 HSiR_3 の酸化的付加、生成物の還元的脱離の順に生じる経路が優先されることがわかった。生成物の位置選択性は Rh-Si 結合への C-C 三重結合挿入の段階で決定されることがわかった。アルキンの代わりにアルケンを反応物モデルとして計算を行った結果、Rh-Si 結合への C-C 三重結合挿入が C-C 二重結合挿入より有利である、挿入後のビニル錯体 **3** の安定性が反応の進行を決定することがわかった。

[主張したい事項] (1)シリルホルミル化の反応機構(2)生成物の位置選択性(3)ビニル錯体の安定性

1. 緒言

高変換効率や選択的合成などの優れた特徴をもった反応として、ロジウム(Rh)錯体触媒を用いたシリルホルミル化反応(Scheme 1)¹⁾が知られている。この反応の特徴として次の点が挙げられる。1) シリル基がアルキンに対してトランス位に付加する。2) 二重結合と三重結合を含む反応物を用いても三重結合が選択的に反応する。3) ヒドロホルミル化反応との競争反応である。

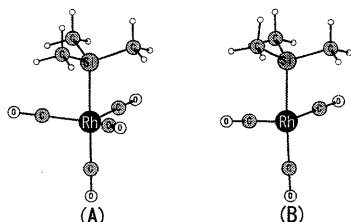


Scheme 1 Silylformylation reaction

より効率的な触媒設計には、反応過程における中間体や遷移状態を理解することが必須となる。しかし、現在までに反応機構の詳細は明らかにした報告はない。そこで、本研究では、理論計算により得られた反応機構と Scheme 1 の特徴を比較することで、反応機構の解明を試みた。

2. 計算モデル

Scheme 1 では、NMR と IR の測定結果から反応中に単核錯体の存在が実験的に示唆される¹⁾。そこで我々は Fig. 1(A) の三角両錐型錯体 $\text{Rh}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)$ から CO が 1 つ解離した Fig. 1(B) の平面型錯体 $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SiMe}_3)$ を活性種と考え、Rh-Si 結合への C-C 三重結合の挿入、CO の挿入、 HSiR_3 の酸化的付加、生成物の還元的脱離の 4 段階を含んだ触媒サイクルを検討し理論計算を行った。プロピン、トリメチルシラン(HSiMe_3)をアルキン、ヒドロシランのモデルとして理論計算を行った。

Fig. 1 Structure of (A) $\text{Rh}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)$ and (B) $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SiMe}_3)$

3. 計算方法

3.1 計算方法と基底関数

構造最適化は密度汎関数法(DFT)で行い、交換相関項には B3LYP 汎関数を用いた。相対エネルギーは摂動法(MP2~MP4(SDQ))と B3LYP で計算した。これらの計算には 2 種類の基底関数系 BS1 と BS2 を使用した。BS1 では Rh, Si の内殻電子を Stuttgart/Dresden^{2,3)}の有効内殻電子ポテンシャル(ECP)で置き換え、価電子に split valence 型の基底関数を用いた。H, C, O 原子には D95 基底を採用し、Si, C, O 原子には d-分極関数を加えた。この BS1 は構造最適化に使用した。BS2 では Rh にのみ ECP を採用し、Si, C, O, H 原子には D95 基底を用い、d-分極関数を Si, C, O に、p-分極関数を活性な H 原子に加えた。BS2 はエネルギー計算に使用した。

3.2 エネルギーの補正

B3LYP と MP4(SDQ)で計算したエネルギー(Fig. 2)を比較すると、 π 錯体 **2** では 25.8 kcal/mol もの差が生じる。この原因として、摂動法では MP2~MP4(SDQ)にかけて振動しながらエネルギーが変動していくため、MP4(SDQ)法ではエネルギーが十分に収束していないことが挙げられる。そこで、(1)式でエネルギーの補正值 E_{est} を求めた。

$$E_{est} = \frac{1}{4}E_{MP2} + \frac{1}{2}E_{MP3} + \frac{1}{4}E_{MP4(SDQ)} \quad (1)$$

より高精度な結果を与える Coupled Cluster 法(CCSD(T))のエネルギーと補正後のエネルギー E_{est} を比較した結果、Fig. 2 のように CCSD(T)法からの差が 2 kcal/mol 程度であった。以下では(1)式で補正したエネルギーに B3LYP/BS1 で計算した零点振動エネルギーを考慮したもので議論する。

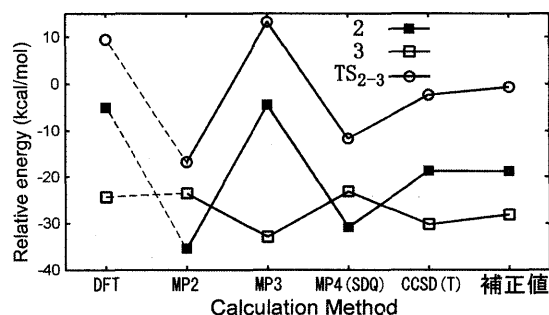


Fig. 2 Relative energy vs. calculation method.

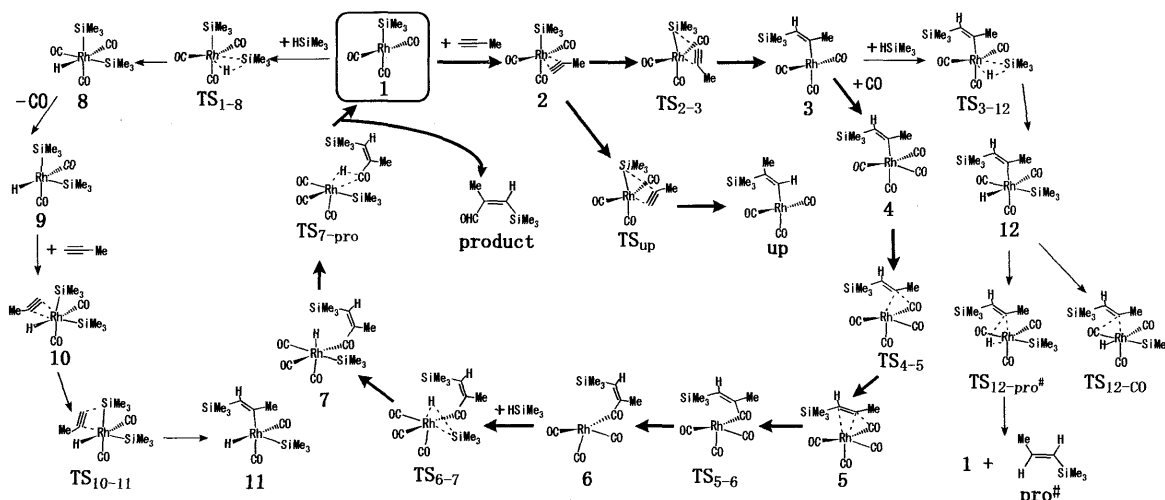


Fig 3 Catalytic cycle.

4. 結果と考察

4.1 反応経路

計算の結果から得られた触媒サイクルの反応経路について説明する。なお、各段階における相対エネルギーと活性化エネルギーを Table.1 に、活性種を基準としたエネルギーダイアグラムを Fig.4 に示す。

錯体 **1** にプロピンが配位する経路(1~3)では、プロピンが活性障壁なしで発熱的(-17.9 kcal/mol)に配位(1→2)し、 π 錯体 **2** が生成される。Rh-Si 結合へのプロピンの挿入(2→3)も発熱的(-8.1kcal/mol)に進行するため、挿入された三重結合の脱離(逆反応)は生じない。

生成物の位置選択性を調べるため、経路(2~up)を計算した。Rh-Si 結合への挿入における遷移状態 TS_{up} と中間体 **up** はプロピンの Me 基を $SiMe_3$ 基に向けた構造である。この反応は吸熱的(12.8 kcal/mol)であり、活性障壁も(2→3)の障壁より 6.5 kcal/mol 高かった。したがって、挿入反応は(2→3)が優先される。挿入後の経路では $SiMe_3$ 基の付加位置は固定されているため、プロピン挿入の段階で生成物の位置選択性が決定される。

次にビニル錯体 **3** に CO が配位する経路(3~6)を調べた。CO の配位(3→4)は活性障壁なしで発熱的(-15.8 kcal/mol)に進行する。その後、Rh-C 結合への CO の挿入反応(4→5)がわずかに発熱的(-0.7 kcal/mol)に進行し、 π 錯体 **5** を生成する。ビニル基の Rh への配位結合が切断され(5→6)、**6** を生成する段階は吸熱的(12.1 kcal/mol)に進行するが、(2→3→4)が大きく吸熱的に進行し、逆反応の活性障壁が高い(5→6)ため、反応(5→6)が進行する。

最後に **6** に対して $HSiMe_3$ が酸化的付加する経路(6~pro)を調べた。 $HSiMe_3$ の酸化的付加(6→7)は発熱的(-18.2 kcal/mol)に進行し、生成物の還元的脱離(7→pro)は活性障壁がわずか 11.1 kcal/mol で、**1** を再生する。

Table 1. で $HSiMe_3$ の酸化的付加(6→7)の活性障壁は負であり、遷移状態 $TS_{6,7}$ が中間体 **6** よりも安定となっている。これは、**6** と $TS_{6,7}$ の間に中間体が存在していることを示唆している。その中間体としてはファンデルワールス結合によるものが予想される⁵⁾ので、その中間体の安定化はそれほど大きくないと考えられる。したがって、 $HSiMe_3$ の酸化的付加によって中間体 **7** は大きく安定化されるといえる。

Table 1. Activation barrier (E_a)^a and Reaction Energy (ΔE)^b (kcal/mol unit)

	DFI	MP2	MP3	MP4(SDQ)	補正後
プロピンの配位					
$\Delta E(1 \rightarrow 2)$	-4.1	-34.5	-3.6	-30.0	-17.9
Rh-Si間へのプロピンの挿入					
$E_a(2 \rightarrow 3)$	14.6	18.7	17.7	19.2	18.3
$\Delta E(2 \rightarrow 3)$	-18.1	13.1	-27.3	8.9	-8.1
$E_a(2 \rightarrow up)$	21.1	27.5	21.7	28.2	24.8
$\Delta E(2 \rightarrow up)$	-11.5	51.0	-21.0	42.3	12.8
COの配位と挿入					
$\Delta E(3 \rightarrow 4)$	-13.1	-29.5	-4.2	-25.4	-15.8
$E_a(4 \rightarrow 5)$	13.5	12.9	20.4	15.5	17.3
$\Delta E(4 \rightarrow 5)$	-2.6	-9.3	7.3	-8.1	-0.7
$E_a(5 \rightarrow 6)$	4.7	34.5	-1.5	31.2	15.7
$\Delta E(5 \rightarrow 6)$	-0.6	29.8	-4.1	26.7	12.1
6へのHSiMe3の酸化的付加					
$E_a(6 \rightarrow 7)$	8.8	-19.7	-5.0	-15.8	-11.4
$\Delta E(6 \rightarrow 7)$	6.1	-27.8	-13.0	-19.3	-18.2
生成物の還元的脱離					
$E_a(7 \rightarrow pro)$	9.1	1.3	21.0	1.1	11.1
$\Delta E(7 \rightarrow pro)$	-12.3	16.1	1.7	8.4	7.0

^a $E_a(n \rightarrow m) = E(TS_{n-m}) - E(n)$, ^b $\Delta E(n \rightarrow m) = E(m) - E(n)$
(+ signal indicates unstable).

4.2 その他の経路について

ここでは 4.1 の経路以外について検討する。まず、錯体 **1** に $HSiMe_3$ が酸化的付加する経路(1~11)について計算を行った。 $HSiMe_3$ の酸化的付加(1→8)は発熱的(-18.9 kcal/mol)に進行するが、その後の CO とプロピンの置換(8→10)と Rh-Si 間へのプロピンの挿入(10→11)の両者とも吸熱的に進行する。そのため、Rh-Si 間への挿入は逆反応が有利となり反応は進行せず、1→2→3 の経路が優先される。**8** では CO の脱離(8→9) (ΔE :23.6 kcal/mol)に対して $HSiMe_3$ の脱離(8→1)が (ΔE :18.9 kcal/mol)であるため、 $HSiMe_3$ の脱離が予想される。これは、Rh に結合したシリル基と新たに導入したヒドロシランのシリル基が交換される¹⁾という実験事実と符合する。

次に、**3** に $HSiMe_3$ が酸化的付加する経路(3~pro[#])について計算を行った。 $HSiMe_3$ の酸化的付加(3→12)は発熱的(-18.2 kcal/mol)に進行し、副生成物($Me_2SiCH=CHMe$)の還元的脱離(12→pro[#])は活性障壁 16.0 kcal/mol である。**12** では CO の挿入反応の可能性もあるが、その活性障壁は 34.4 kcal/mol と高

いため、COは挿入せずに(12→pro[#])の方が進行する。経路(3~pro[#])と経路(3~6)を比較すると、ともに吸熱的に進行し、同程度の活性障壁であるため、CO配位とHSiMe₃の酸化的付加は競争反応となる。したがって、経路(3~pro[#])での反応は溶媒中のCO濃度に依存すると考えられる。この結果は、Scheme 1.がヒドロシリル化反応との競争反応であること、収率がCO圧に依存するという実験事実⁴⁾を説明する。

Table 2. Activation barrier (E_a) and Reaction Energy (ΔE) (kcal/mol unit)

	DFT	MP2	MP3	MP4(SDQ)	補正後
HSiMe ₃ の酸化的付加					
$E_a(1\rightarrow 8)$	3.9	-31.9	-1.2	-27.5	-15.4
$\Delta E(1\rightarrow 8)$	2.7	-33.2	-8.1	-26.1	-18.9
COの脱離とプロピンの配位					
$\Delta E(8\rightarrow 9)$	19.1	32.8	17.0	27.8	23.6
$\Delta E(8\rightarrow 10)$	16.4	13.8	5.9	12.6	9.5
Rh-Si間へのプロピンの挿入					
$E_a(10\rightarrow 11)$	21.6	24.2	25.5	30.4	26.4
$\Delta E(10\rightarrow 11)$	2.0	12.5	10.5	15.0	12.1
3へのHSiMe ₃ の酸化的付加					
$E_a(3\rightarrow 12)$	7.4	-23.4	0.3	-17.5	-10.1
$\Delta E(3\rightarrow 12)$	2.3	-32.0	-8.9	-23.0	-18.2
副生成物の還元的脱離					
$E_a(12\rightarrow \text{pro}^\#)$	12.9	8.4	24.1	7.2	16.0
$\Delta E(12\rightarrow \text{pro}^\#)$	-19.0	13.3	-2.5	3.6	3.0

4.3 アルケンを反応物とした場合

Scheme 1.では二重結合と三重結合の両方を含む反応物(例えば、pent-1-en-4-yne)を用いると、三重結合が選択的に反応する。このことを触媒サイクル(1~7)で説明可能であるか調べるため、プロペンを反応物モデルとし、プロペンの場合も触媒サイクル(1~7)に従うと仮定して計算した。

Fig.5にプロペンの場合のエネルギーダイアグラムを示す。プロペンがRhに配位すると2'aと2'bの2種類の異なる π 錯体が存在する。Rh-Si結合へのC-C二重結合の挿入(2'b→3')の活性障壁18.3 kcal/molで、プロペンを用いた場合(18.3 kcal/mol)と同程度である。しかし、反応熱を比較すると(2→3)では発熱反応であるのに対して、(2'b→3')は吸熱反応である。そのため、(2'b→3')では逆反応が有利となり、Rh-Si結合への挿入反応が進行しない。したがって、Scheme 1.で三重結合が選択的に反応するのは、挿入後の中間体3と3'の安定性によって決定されることが示唆された。

4.4 ビニル錯体の解析

ビニル錯体3と3'の安定性が大きく異なる理由について検討するため、分子軌道の解析を行った。アルキンを用いた場合は挿入後も π 軌道を持つため、Fig. 6(A)のようにビニル基の π 軌道とRhの d_{xy} 軌道と相互作用により安定化される。アルケンの場合では、Fig. 6の相互作用が存在しない。この違いによって、安定性の差が生じる。

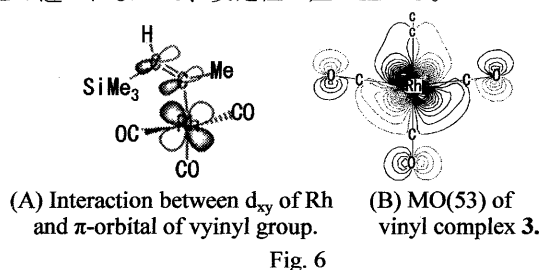


Fig. 6

5. 結論

- 1) Rh-Si結合へのC-C三重結合挿入、COの挿入、HSiR₃の酸化的付加、生成物の還元的脱離の順に生じる経路が優先される。
- 2) 生成物の位置選択性がRh-Si結合への挿入の段階で決定される。
- 3) 副反応(ヒドロホルミル化反応)との競争反応であり、CO圧の制御で副反応を抑制できる。
- 4) 三重結合が選択的に反応する理由は、Rh-Si結合への挿入後の中間体の安定性で説明される。

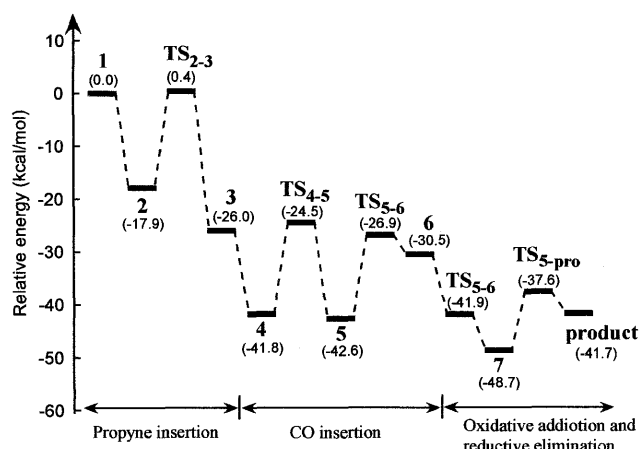


Fig. 4 Potential energy change (kcal/mol) along the catalytic cycle of Rh-complex and propyne.

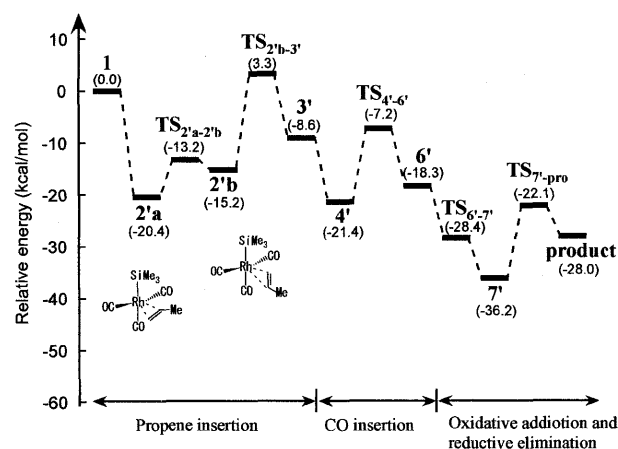


Fig. 5 Potential energy change (kcal/mol) along the catalytic cycle of Rh-complex and propene.

6. 文献

- 1) I. Matsuda, Y. Fukuta, T. Tsuchihashi, H. Nagashima, and K. Itoh, *Organometallics*, 16, 4327(1997)
- 2) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor.Chim.Acta*, 77, 123 (1990)
- 3) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol.Phys.*, 80, 1431 (1993)
- 4) I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, and N. Closs, *Organometallics*, 10, 38(1991)
- 5) S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, and S. Matsuzaki, *Organometallics*, 21, 3788(2002)