

## (メチル)(DMAP)タングステン錯体とトリメチルシランおよび

## ジメトキシメチルシランの反応についての理論的研究

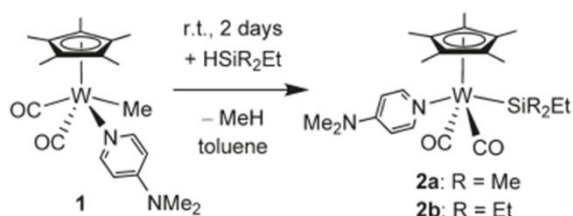
(群馬大院工) ○石黒良知, 工藤貴子

## A theoretical study of the reactions of (methyl)(DMAP)tungsten complex with trimethylsilane and dimethoxymethylsilane

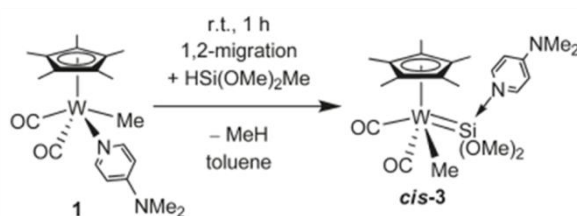
(Gunma Univ) ○Yoshitomo Ishiguro, Takako Kudo

## [序言]

東北大学の飛田らにより、(メチル)(DMAP)タングステン錯体(1)とトリアルキルシラン(Scheme1)、ジメトキシメチルシラン(Scheme2)の反応についての実験結果が報告されている<sup>1</sup>。これらの反応において、トリアルキルシランでは1,2-アルキル転位を伴わない(DMAP)(トリアルキルシリル)タングステン錯体(2a,2b)を与えるのに対し、ジメトキシメチルシランでは1,2-アルキル転位を伴い DMAP 配位(ジメトキシシリレン)(メチル)タングステン錯体(cis-3)を与えることは非常に興味深い。また、cis-3 は室温下で容易にトランス体を与える。しかし、これらの反応において中間体は見つかっておらず、その反応機構も明らかでない。そこで、本研究では量子化学計算を用いてこれらの反応機構を求めることおよび、中心金属やケイ素上の置換基を変更することにより 6 族遷移金属錯体の性質の差や 1,2-アルキル転位への置換基のもたらす影響について調べることを目的とする。



Scheme1 (DMAP)(トリアルキルシリル)タングステン錯体 (2a,2b)の合成



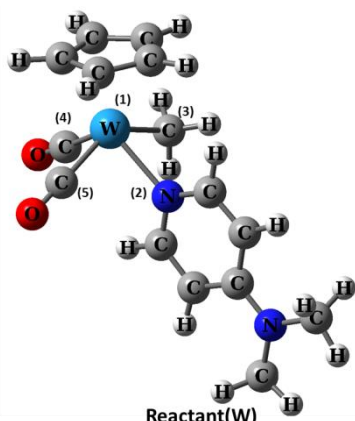
Scheme2 DMAP配位(ジメトキシシリレン)(メチル)タングステン錯体(cis-3)の合成

## [計算方法]

用いたプログラムは Gaussian09、構造最適化計算に用いた計算レベルは B3LYP、基底関数は W、Mo には LANL2DZ を、それ以外の原子には 6-31G(d)を用いた。得られた構造の性質 (平衡構造 vs. 遷移状態等) を調べるための基準振動解析やポテンシャルエネルギー面上の定常点同士の繋がりを確かめるための IRC 計算を行い、電荷や結合の性質等の解析のために NBO 法を用いた。また、実験で用いた Cp\*(OC)<sub>2</sub>W(DMAP)(Me) (Cp\*=C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) を、Cp(OC)<sub>2</sub>W(DMAP)(Me) (Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) のモデルに変更して計算し、中心金属をモリブデンに変更した Cp(OC)<sub>2</sub>Mo(DMAP)(Me) (Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)モデルについても計算した。メチル基転位については中心金属がタングステンおよびモリブデン、シリル配位子の置換基は、-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)、-Si(CH<sub>3</sub>)(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-Si(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-Si(CH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>、-Si(CH<sub>3</sub>)(SiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-Si(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、のそれぞれの組み合わせによってメチル基転位を行った。

## 【結果と考察】

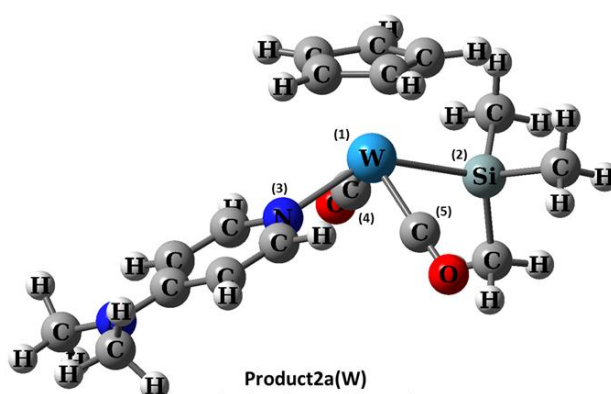
B3LYP/LANL2DZ,6-31G(d)レベルで  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{DMAP})(\text{Me})$  ( $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ )モデルとトリメチルシランおよびジメトキシメチルシランを用いて計算を行い、Reactant(W)からそれぞれの Product への反応経路を求めることに成功した。一連の反応は発熱反応であることが判明し、このことは途中で安定な中間体が確認出来ないほどスムーズに反応が進行する実験事実と一致する。また、メチル配位子の還元的脱離反応以降から試薬のシラン化合物によって反応が異なり、この差は生成物の違いをももたらす事が判明した。二種の試薬の大きな差はケイ素から金属へのメチル基転位であるが、シリル配位子の置換基変更の検討によって  $\pi$  供与性置換基はメチル転位を有利にすることを見出した。さらに、メチル転位生成物はケイ素上に  $\pi$  供与性置換基を持つほど大きく安定化するが、室温で単離できると予測されるものは少ないことも判明した。



Reactant(W)  
 $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{DMAP})(\text{Me})$

W(1)-N(2) = 2.291 Å (2.269 Å) W(1)-C(3) = 2.274 Å (2.276 Å)  
W(1)-C(4) = 1.945 Å (1.930 Å) W(1)-C(5) = 1.988 Å (1.938 Å)

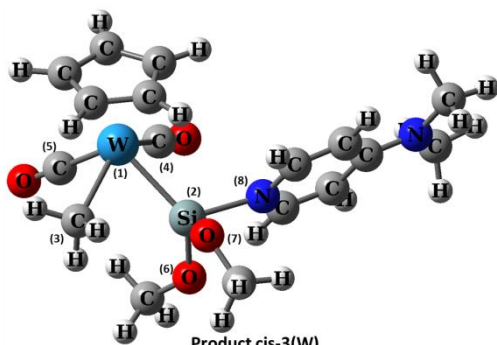
Figure1 B3LYP/LANL2DZ,6-31G(d)レベルで最適化された  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{DMAP})(\text{Me})$  構造パラメーター (括弧内は実験値)



Product2a(W)  
 $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{DMAP})(\text{SiMe}_3)$

W(1)-Si(2) = 2.6727 Å (2.6350 Å) W(1)-N(3) = 2.278 Å (2.229 Å)  
W(1)-C(4) = 1.949 Å (1.939 Å) W(1)-C(5) = 1.966 Å (1.950 Å)

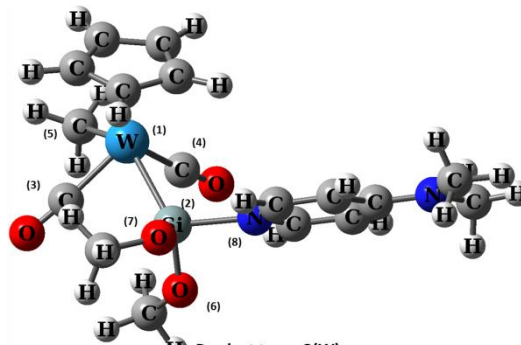
Figure2 B3LYP/LANL2DZ,6-31G(d)レベルで最適化された  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{DMAP})(\text{SiMe}_3)$  構造パラメーター (括弧内は実験値)



Product cis-3(W)  
cis- $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{Me})(=\text{Si}(\text{OMe})_2\text{DMAP})$

W(1)-Si(2) = 2.4556 Å (2.4551 Å) W(1)-C(3) = 2.329 Å (2.276 Å)  
W(1)-C(4) = 1.961 Å (1.949 Å) W(1)-C(5) = 1.969 Å (1.930 Å)  
Si(2)-O(6) = 1.681 Å (1.659 Å) Si(2)-O(7) = 1.683 Å (1.652 Å)  
Si(2)-N(8) = 1.988 Å (1.913 Å)

Figure3 B3LYP/LANL2DZ,6-31G(d)レベルで最適化された cis- $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{Me})(=\text{Si}(\text{OMe})_2\text{DMAP})$  構造パラメーター (括弧内は実験値)



Product trans-3(W)  
trans- $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{Me})(=\text{Si}(\text{OMe})_2\text{DMAP})$

W(1)-Si(2) = 2.4796 Å W(1)-C(3) = 1.964 Å  
W(1)-C(4) = 1.955 Å W(1)-C(5) = 2.307 Å  
Si(2)-O(6) = 1.675 Å Si(2)-O(7) = 1.692 Å  
Si(2)-N(8) = 1.953 Å

Figure4 B3LYP/LANL2DZ,6-31G(d)レベルで最適化された trans- $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{Me})(=\text{Si}(\text{OMe})_2\text{DMAP})$  構造パラメーター

## 【参考文献】

- 1) Eiji Suzuki, Takashi Komuro, Yuto Kanno, Masaaki Okazaki, and Hiromi Tobita, *Organometallics* **2010**, 29, 5926-5300
- 2) Eiji Suzuki, Takashi Komuro, Masaaki Okazaki, and Hiromi Tobita, *Organometallics* **2009**, 28, 1791-1799