

1P121

ルイス酸 $B(C_6F_5)_3$ を用いたカルボニル化合物のヒドロシリル化に関する 量子化学的研究

(星薬大) ○坂田 健

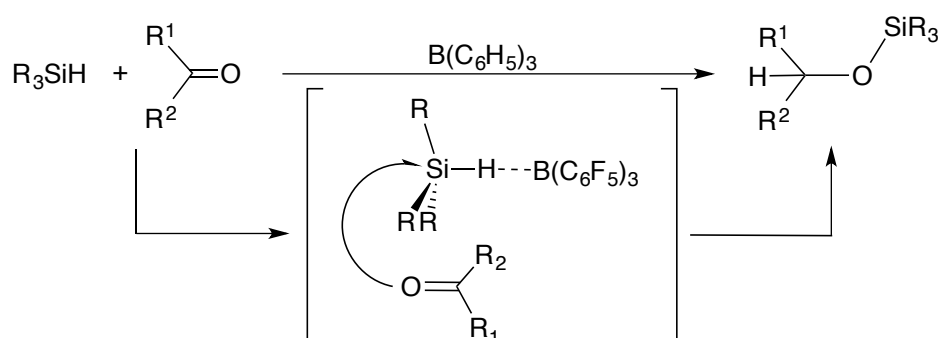
Quantum Chemical Study of $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Hydrosilylation of Carbonyl Compounds

(Hoshi Univ.) ○Ken Sakata

【序】 トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン $B(C_6F_5)_3$ [1] は、メタロセン触媒によるオレフィン重合反応の助触媒としてのみならず、アルドール反応やディールス・アルダー反応といった有機合成反応におけるルイス酸触媒としても有用であることが知られている [2]。さらに最近では、嵩高いルイス酸・塩基対 (frustrated Lewis pair) として注目されている。

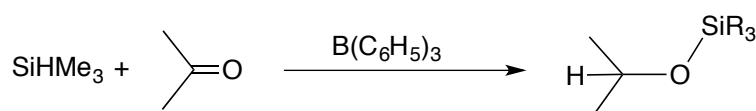
本研究では、 $B(C_6F_5)_3$ を触媒として用いたヒドロシランとカルボニル化合物のヒドロシリル化反応に注目した。Piers らは、1-4 mol % の $B(C_6F_5)_3$ と 1 当量のトリフェニルシランを用いた芳香族カルボニル化合物のヒドロシリル化を報告している [3]。彼らは、反応機構について検討し、ルイス酸がカルボニル基を活性化せず、シランの水素原子を活性化して進行するメカニズムを提案した。 (Scheme 1)。

Scheme 1.



この反応機構は、アルコールやエーテルの還元反応においても支持されている。最近、Oestreich らは、この反応が S_N2 -Si メカニズムで進行することを実験的に示した [4]。そこで、ルイス酸触媒 $B(C_6F_5)_3$ によるカルボニル化合物のヒドロシリル化反応について、トリメチルシランとアセトンからなるモデル反応系 (Scheme 2) を用いた量子化学計算によって検討することにした。

Scheme 2.



【計算】 M06-2X/6-311G** レベルの密度汎関数法により構造最適化ならびに振動解析をおこなった。得られた構造に対して M06-2X/6-311++G**レベルの PCM 計算をおこない、トルエン溶媒中のエネルギーを見積もった。気相での M06-2X/6-311G** レベルの振動解析と PCM

計算からトルエン溶媒中の自由エネルギーを見積もった。並進エントロピーは Whitesides の手法を用いて補正をおこなった。

【結果および考察】 トリメチルシランの水素原子に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が配位した構造を有したコンプレックス **3** が求められた。このコンプレックスの安定性は、ホウ素原子の p 軌道の高い電子受容性ととも、 C_6F_5 基のオルト位フッ素原子とシランとの間の相互作用に起因することがわかった。**3** において、水素原子の背面側からアセトンのカルボニル基が攻撃するとコンプレックス **4** が得られる。**4** は **TS3** を経て容易に **5** に変換され、さらに **TS4** を経て $\text{SiMe}_3\text{OCMe}_2^+$ と $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ からなるイオン対型コンプレックス **6** に至る。**6** に至るまで、自由エネルギーの変化は小さく、容易に進行すると考えられる。**6** が 2 つのイオンに解離したのち、ヒドリドイオンが $\text{SiMe}_3\text{OCMe}_2^+$ の炭素原子に移ることで生成物に至る。

一方、ルイス酸がカルボニル基に配位し (**1**)、カルボニルを活性化したまま反応が進行する反応経路では、見いだされた 4 員環型遷移状態 **TS2** の相対自由エネルギーは、 $\text{SiMe}_3\text{OCMe}_2^+$ と $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ に解離した状態よりも高いことがわかった。以上より、ルイス酸 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ はカルボニルを活性化するよりも、シランの水素原子を活性化して進行する経路の方が有利であることが示唆された [5]。

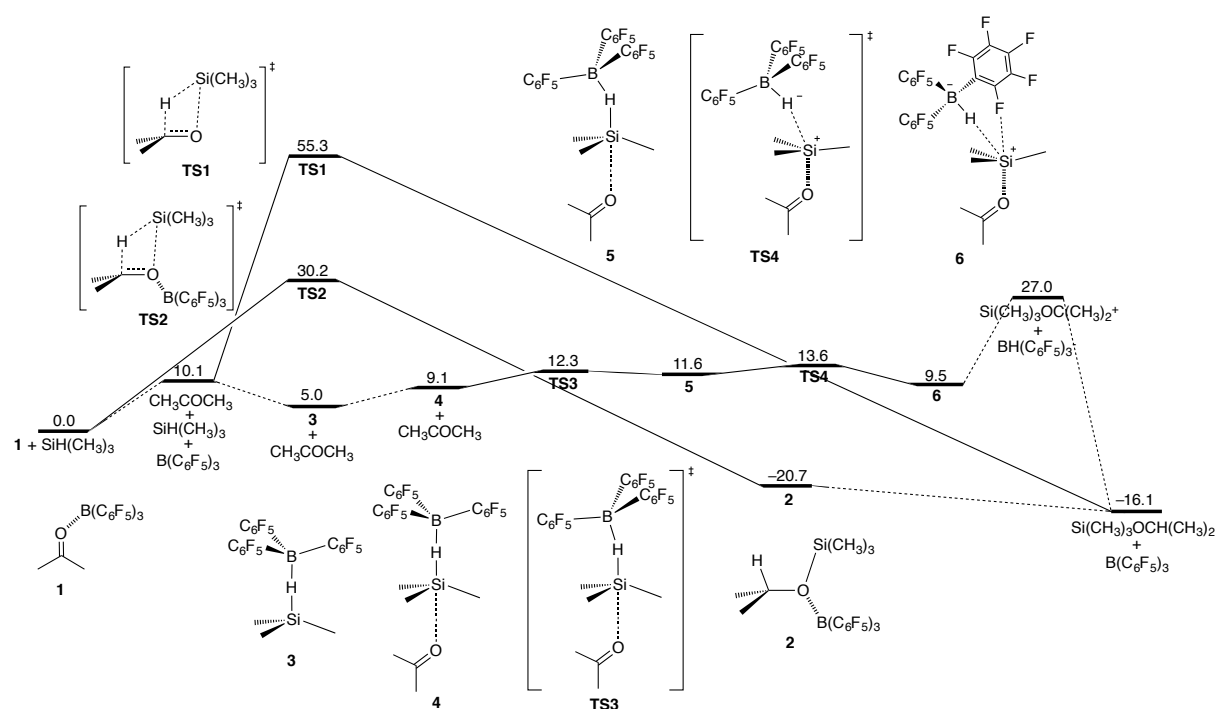


Figure 1. 自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol).

【参考文献】 [1] Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250. [2] Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527–538. [3] (a) Parks, D. J.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441. (b) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098. [4] Rendler, S.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000. [5] Sakata, K.; Fujimoto, H. *to be submitted*.