

低温希ガスマトリックス中における、 金原子によるヨウ化メチルのホモカップリング反応

¹東大院理, ²復旦大, ³京大ESICB

○村松 悟¹, Xuan Wu², Mohua Chen², Mingfei Zhou², 佃 達哉^{1,3}

Atomic gold-mediated homocoupling of methyl iodide in low-temperature noble gas matrices

○Satoru Muramatsu¹, Xuan Wu², Mohua Chen², Mingfei Zhou², Tatsuya Tsukuda^{1,3}

¹Department of Chemistry, The University of Tokyo, Japan

²Department of Chemistry, Fudan University, China

³Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 Reaction of laser-ablated atomic gold (Au) with methyl iodide (CH₃I) in solid neon matrix yielded unprecedented gold complexes [CH₃-Au-I] and [(CH₃)₂-Au-I₂] via oxidative additions of one and two CH₃I molecules to the Au atom, respectively. Visible light irradiation upon [(CH₃)₂-Au-I₂] induced reductive elimination of C₂H₆, leaving AuI₂. This result demonstrates that [(CH₃)₂-Au-I₂] corresponds to a reaction intermediate of Au-mediated homocoupling of CH₃I.

【序論】 炭素-炭素 (C-C) 結合形成 (カップリング) 反応は、医薬品や有機材料などの多様な有機化合物の炭素骨格を構築する重要な反応であり、主に有機ハロゲン化物の炭素-ハロゲン (C-X) 結合が金属触媒に酸化的付加することで反応が開始する。C-X 結合活性化のモデル反応として、アルゴン固体中における種々の金属原子 (M) とハロゲン化メチル (CH₃X) の反応が精力的に調べられ、酸化的付加体[CH₃-M-X]の生成が報告されている[1]。本研究では、ネオン固体中における金原子 (Au) とヨウ化メチル (CH₃I) の反応によって、新しい化学種[(CH₃)₂-Au-I₂]が生成することを赤外 (IR) 分光法と密度汎関数法 (DFT) 計算によって見出した。さらに[(CH₃)₂-Au-I₂]に可視光を照射することでCH₃Iのホモカップリング反応の生成物に対応するC₂H₆が還元的に脱離することを見出した。

【方法】 マトリックス単離 IR 分光[2] レーザー蒸発法 (1064 nm, 10–20 mJ·pulse⁻¹) により生成したAu原子と、凍結脱気精製したCH₃I (0.05%)/Ne 混合気体を、~4 K に冷却した CsI 基板上に 30 分間堆積させた。堆積中に生じた反応生成物をフーリエ変換 IR 分光法によって同定した。その後、基板温度を 12 K まで上昇させ、ガラスフィルターを通した高圧水銀灯の光 (波長 > ~400 nm) を照射して得られた生成物の IR 分光を行った。

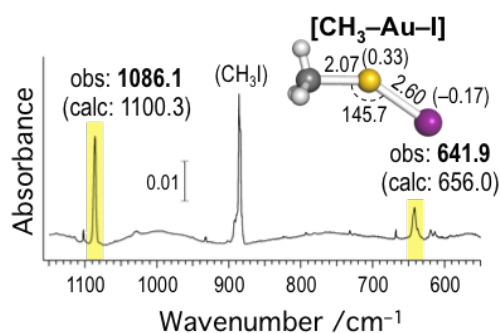


Fig. 1. IR spectra recorded after co-deposition of Au and CH₃I/Ne. Inset shows an optimized structure of [CH₃-Au-I] with bond lengths (Å) and an angle (degree). Numbers with parentheses show NBO charges.

DFT 計算 得られた生成物の構造・基準振動数を DFT (B3LYP/cc-pVTZ (Au, I は cc-pVTZ-PP)) により計算した。構造最適化によって安定な構造を求め、非調和性を考慮した振動数計算[3]を行って実験値と比較した。反応経路自動探索 (GRRM) プログラム[4]を用いた経路探索を行い、基底状態における反応の活性化障壁を見積もった。

【結果・考察】 試料堆積直後の IR スペクトル (Fig. 1) には, 1086.1 および 641.9 cm^{-1} にピークが観測された。Au と CH_3X (X = F, Cl, Br) がアルゴン固体中で反応すると $[\text{CH}_3\text{-Au-X}]$ の吸収がそれぞれ 1196.5, 1083.5, 1087.5 cm^{-1} に観測される[5,6]ことから, $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$ の生成の可能性を検討した。Fig. 1 の最適化構造に対して予測される非調和振動数は実験値を再現したことから $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$ の生成が確認された。また, Au 原子の NBO 電荷は, CH_3I の酸化的付加によって 0.33|e|だけ増加することがわかった。

IR スペクトルをさらに精査することで, 他の生成物も確認された。特に, Fig. 2a に示した 2962.9, 1213.8, 780.9 cm^{-1} のピークは, 2 分子の CH_3I が Au 原子に酸化的に付加した $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ に帰属できる。これらのピークは, Ne マトリックスを 12 K まで昇温しても消失せず, 可視光照射によって消失する傾向を示した。一方で, 可視光照射によって C_2H_6 に帰属されるピーク[7]が 2887.5, 1467.2, 820.7 cm^{-1} に出現した (Fig. 2b)。このことは, $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ が電子励起状態を経由して C_2H_6 を生成したことを示唆している。反応経路探索の結果, 基底状態の $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ は 1.22 eV の活性化障壁を経て 1 段階で C_2H_6 を生成することが分かった (Fig. 3)。 $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ が可視光を吸収することで励起状態ポテンシャルを経由して活性化障壁を超えたものと考えられる。以上のように, 2 分子の CH_3I が Au 原子に酸化的付加し, 可視光照射によってカップリング生成物 C_2H_6 が還元的に脱離することが明らかになった。

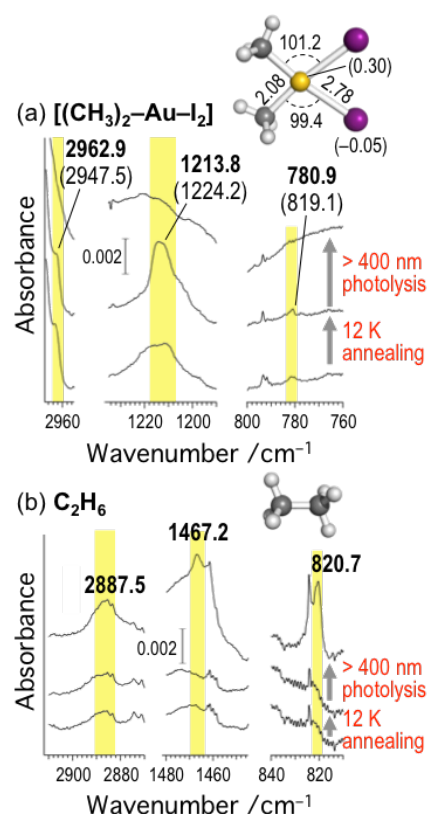


Fig. 2. Expanded IR spectra of (a) $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ and (b) C_2H_6 with their optimized structures (inset). Peak positions shown in bold and with parentheses represent observed and calculated frequencies, respectively.

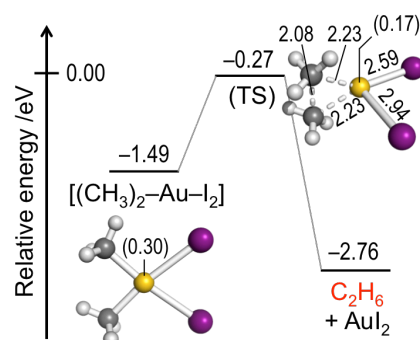


Fig. 3. Calculated energy profile along ground-state reaction pathways. Energies are shown with respect to $\text{Au} + 2\text{CH}_3\text{I}$. TS represents a transition state.

【参考文献】 [1] Andrews, L.; Cho, H. G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4040. [2] Wang, G. J.; Zhou, M. F. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 1. [3] Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 14108. [4] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277. [5] Cho, H. G.; Andrews, L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10319. [6] Cho, H. G.; Andrews, L. *Organometallics* **2013**, *32*, 2753. [7] Snelson, A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 537.