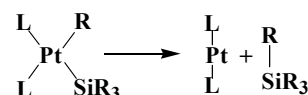


Alkyl(silyl)Pt 錯体の還元脱離反応に関する理論的研究

(熊本大院自然科学) ○櫻井英夫・杉本 学

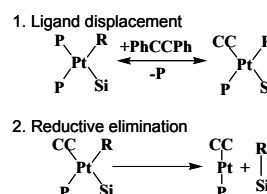
【序】 Pt 錯体における C-Si 還元脱離反応(Scheme 1)は、有機ケイ素化合物の合成で重要なヒドロシリル化反応の product-forming step である。この素反応過程の始原系は触媒サイクルにおける短寿命の中間体であることが多いため、energetics とその kinetics に関する詳細な研究はあまり行われていない。Ozawa らのグループは、比較的安定な錯体[PtR(SiPh₃)(PMe₂Ph)₂]などを合成し、反応機構と kinetics に関する実験的研究を行った。その結果、alkyl 基 R が Me から Et、Pr と変わるだけで反応速度が大きく減少することを報告している[1]。本研究では、この反応速度の alkyl 基依存性の原因を明らかにすることを目的として、理論計算による検討を行った。



Scheme 1 C-Si elimination

【計算方法】 構造最適化は密度汎関数法(B3LYP)により行った。基底関数は Pt と P に対しては Lanl2DZ、その他の原子に対しては 6-31G を用いた。Pt と直接結合している原子に対しては分極関数も加えている。なお計算コストを減らすため Ozawa らが実験で用いた系よりも配位子を少し小さくした錯体[PtR(SiPh₃)(PMe₃)₂]を扱っている。

【結果】 alkyne(=PhCCPh)を添加することで反応が進行することから、この反応は 1)phosphine と alkyne の置換と 2)alkyne 置換錯体からの C-Si 還元脱離の 2 つの step から成ると考えられている(Scheme 2)。



Scheme 2 Reaction mechanism

まず置換 step における相対エネルギーを Fig. 1 に示す。1)silyl 基の trans 位の phosphine の方が alkyl 基の trans 位よりも置換されやすいこと、2)この step ではエネルギーに alkyl 基依存性がほとんどないことがわかる。また続く還元脱離 step では R=Pr の場合反応障壁の高さが Me のときに比べ 6.9kcal/mol も大きいことがわかった(Fig. 2)。Pt と alkyl 基 C との間の距離はこの遷移状態において Pr 錯体では Me 錯体のものに比べ 0.261Å も長く計算された。これらの錯体における軌道相互作用を調べたが、特に両者で顕著な差異はみられなかった。

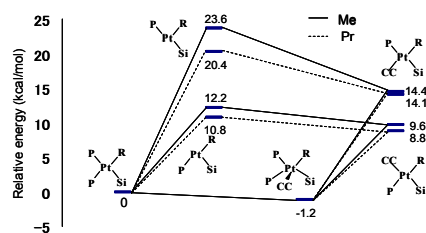


Fig. 1 配位子置換反応におけるエネルギー変化

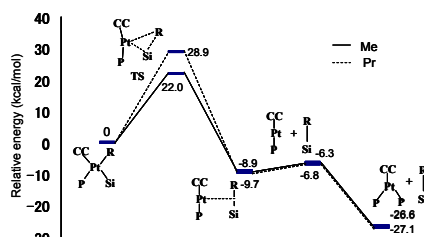
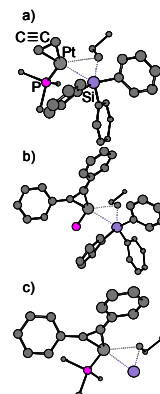
Fig. 2 [PtR(SiPh₃)(PMe₃)(PhCCPh)] (R=Me,Pr) からの RSiPh₃ の還元脱離におけるエネルギー変化

Fig. 3 遷移状態の構造。a, b, c は表 1 の反応に相当する。

表 1 遷移状態における構造と反応障壁の高さ

	Me				Pr			
	bond distance (Å)			E_{act} (kcal/mol)	bond distance (Å)			E_{act} (kcal/mol)
	Pt-C	Pt-Si	C-Si		Pt-C	Pt-Si	C-Si	
PtR(SiPh ₃)(PMe ₃)(PhCCPh)	2.38	2.53	2.16	21.6	2.64	2.67	2.09	28.5
a. PhCCPh → HCCH	2.42	2.58	2.11	17.6	2.62	2.68	2.10	24.9
b. PMe ₃ → PH ₃	2.39	2.56	2.13	19.8	2.53	2.71	2.10	24.7
c. SiPh ₃ → SiH ₃	2.40	2.44	2.14	15.1	2.47	2.48	2.13	17.0
PtR(SiH ₃)(PH ₃)(SiH ₃)	2.37	3.46	2.14	12.9	2.44	2.48	2.18	14.0

反応障壁の高さの差異の原因として、alkyl 基と他の配位子との steric repulsion の差が考えられる。そこで配位子を小さいものに置換して(a. PhCCPh→HCCH、b. PMe₃→PH₃、c. SiPh₃→SiH₃)遷移状態構造を最適化したところ、明らかに Pr 基の Et 部分が bulky な SiPh₃ 基を避けている傾向が見られた(Fig. 3 の a と b)。これらの遷移状態の主要な構造パラメータ、反応障壁の高さを表 1 に示す。この表から、Me 錯体の場合配位子を小さくしても構造はほとんど変化していないが、Pr の場合 Pt-C 間距離が短くなっていくことがわかる。この変化は silyl 基を小さくしたときに最も顕著である。また小さな silyl 基では構造、反応障壁の高さとも Me 錯体との差がほとんどみられなくなっている。同一の錯体において Pr 基の Et 部分と silyl 基との距離と Pt-C 間距離との相関を調べたところ、Et 部分が silyl 基から遠ざかるにつれ Pt-C 距離が伸びることが確認された。これらは、1) alkyl 基と silyl 基が接近する遷移状態において、Pr 錯体では SiPh₃ との repulsion が大きく、対応する Me 錯体に比べ反応障壁がより高くなること、2) Pr 基はこの repulsion を減らすような conformation をとると同時に、極端に長い Pt-C 結合距離をとってさらに repulsion を緩和することを示している。

[PtR(SiPh₃)(PMe₃)₂]から直接 C-Si 結合が脱離する際の障壁の高さは 27.4 (R=Me)と 29.6 kcal/mol (R=Pr)であり、この過程では alkyl 基に対する依存性はほとんどみられなかった。これらの値は alkyne 置換錯体のものに比べ大きい、Ozawa らの報告している「純粋な溶媒中では反応が非常に slow であること、alkyne もしくは alkene の添加で始めて反応が進行する」ということと consistent である。そこで配位子を置換することで反応速度がどの程度変わるのかについて canonical 遷移状態理論を用いて比較してみた。alkyne 置換錯体の還元脱離を PhCCPh+PtMe(SiPh₃)(PMe₃)の 2 分子反応として扱う(両者の結合エネルギーが 2.6 kcal/mol と小さいので)、得られる速度定数は $1.4 \times 10^3 (\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s})$ と見積もられる。これを PtPMe₃MeSiPh₃ の単分子反応として考え直すと、[PhCCPh]=0.2M の場合 $2.8 \times 10^2 (\text{s}^{-1})$ となる。一方、PtMe(SiPh₃)(PMe₃)₂ から直接 C-Si が脱離するときの速度定数は $8.1 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$ となり、alkyne 置換錯体のものに比べ無視できるほど小さいことがわかった。これらの Pt 錯体は配位子の回転や弱い結合などによる low-frequency の基準振動を比較的多数もつため、これらの振動数の精度が遷移状態理論による速度定数の評価に大きな影響を与えると考えられる。当日の発表では速度定数の計算精度に関する詳しい検討結果も併せて報告したい。

【参考文献】 [1] F. Ozawa *et al.* Organometallics **2000**, 19, 2022