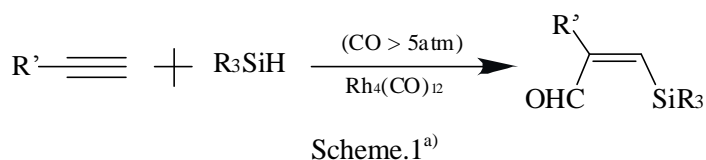


## 2P085 Rh 錯体触媒を用いたアルキンのシリルホルミル化反応機構の理論的研究

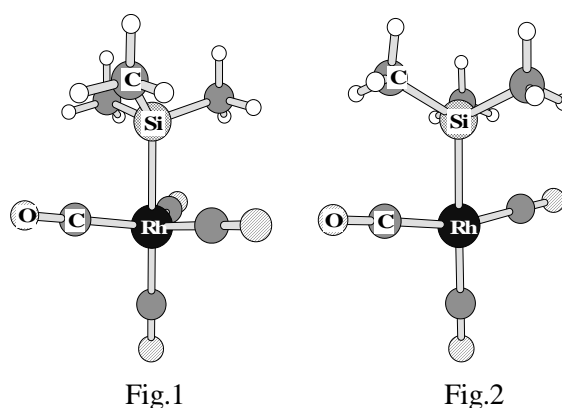
(名大院工) 越智紀章, 沢辺恭一, 松田勇, 正畠宏祐

### 【緒言】

有機合成において炭素-炭素結合形成は重要な反応過程であり、これまでに様々な手法が開発されてきた。そのような中で高変換効率や選択的合成などいくつかの特徴をもった反応として、Rh 錯体触媒を用いたシリルホルミル化反応(Scheme.1)が知られており、工業的な利用も期待されている。しかし、実験的に中間体などを単離あるいは観測することは困難であるため、現在までに詳細な反応機構を明らかにした報告はない。そこで、理論計算を行い Scheme.1 の反応機構の解明を試みた。



このシリルホルミル化反応は次の4つの特徴を有することが実験的に報告されている。1) 室温で容易に反応が進行する、2) 反応中に Fig.1 の三方両錐型構造を持つ中間体が観測されている、3) シリル基がアルキンの三重結合に対してシス位に付加する、4) アルケンを反応出発物質とした場合には反応が進行しない。そこで我々は Fig.1 の錯体から CO 配位子が1つ解離した平面型錯体 Fig.2 を活性種とし、Rh-Si 結合へのアセチレン性三重結合の挿入、CO の挿入、R<sub>3</sub>SiH の酸化的付加、生成物の還元的脱離の4段階を含んだ単核 Rh 錯体の触媒サイクルを検討し理論計算を行った。反応物モデルとしてアルキンにはプロピン(CH<sub>3</sub>CCCH<sub>3</sub>)、ヒドロシランにはトリメチルシラン(Me<sub>3</sub>SiH)を選択した。

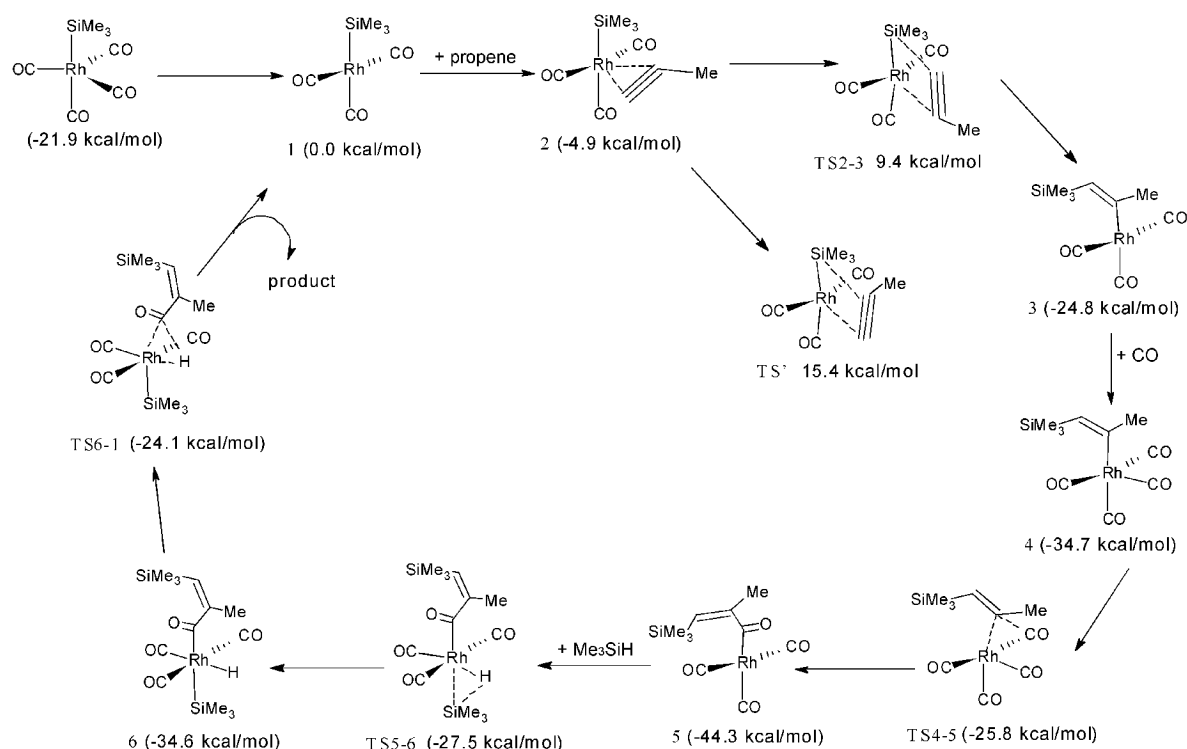


### 【計算方法】

理論計算は密度汎関数法の B3LYP でおこなった。Rh, Si の内殻電子は Stuttgart/Dresden の有効内殻電子ポテンシャル(ECP)で置き換え、それらの価電子には 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。以上の計算には Gaussian03 プログラムを使用した。

### 【結果と考察】

様々な反応経路について計算した結果、Scheme.2 の触媒サイクルが得られた。まずプロピンの配位が起こり、 $\pi$ 錯体 2 を生成する。その後、遷移状態 TS2-3 を経て Rh-Si 結合へのアセチレン性三重結合が挿入される。 $\pi$ 錯体 2 を生成せず、プロピンが 1 の Rh-Si 結合へ直接挿入されて 3 を生成する経路も考えられるが、その遷移状態は最適化されなかった。プロピンの Me 基を SiMe<sub>3</sub> 側に向けた遷移状態 TS' と TS2-3 を比較したところ、6.0 kcal/mol だけ TS2-3 のほうが安定であった。したがって、TS2-3 を通る経路が優先され、その結果、三重結合に対する SiMe<sub>3</sub> 基の付加位置が決定される。次に、不飽和となった 3 へ CO 配位子が配位して 4 を生成し、Rh-C 間への CO の挿入反応によって 5 を生成する。次いで 5 へ HSiMe<sub>3</sub> の酸化的付加が起こり、生成物の還元的脱離により 1 が再生される。



Scheme.2

次に、この触媒サイクルの各段階の活性化エネルギーを比較する。5 から TS5-6 への活性化エネルギー ( $E_a=16.8$  kcal/mol) が最も大きい、TS5-6 は始状態 1 に対して  $-27.5$  kcal/mol も低い。一方、TS2-3 は始状態 1 より  $9.4$  kcal/mol だけ高い。したがって、律速段階は 5 から TS5-6 を経由する過程でなく、2 から TS2-3 を経由する過程であると考えられる。

一方、アルケンを反応出発物質とした場合にはシリルホルミル化反応は殆ど進行しない。そこで、アルケンの場合もプロピンと同様な触媒サイクルに従うと仮定して、プロペン ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ) を用いた反応経路についても計算した。プロピンとプロペンの各反応過程の活性化エネルギーを比較した (Table.1)。プロペンはプロピンを用いた場合と比較して酸化的付加 (5 → 6) および生成物の還元的脱離 (6 → 1) の段階では、それぞれ  $1.3$  kcal/mol,  $1.0$  kcal/mol だけ安定であった。これに対して、Rh-Si 結合への挿入 (2 → 3) と CO の挿入 (4 → 5) ではそれぞれ  $7.1$  kcal/mol,  $7.9$  kcal/mol だけ大きくなった。

以上の結果より、プロピンの場合では過程 (2 → 3) と (4 → 5) の活性化エネルギーが低いために触媒反応は容易に進行する。一方、プロペンの場合では過程 (2 → 3) と (4 → 5) の活性化エネルギーが大きいため Scheme.2 の触媒サイクルは室温で成立しないことが示唆された。

今後は CCSD(T) 法によるエネルギーの計算や今回計算した触媒  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  以外の触媒についても検討していく予定である。それらを含めた結果と今回のより詳細な計算結果は当日発表する。

Table.1 プロピンとプロペンの活性化エネルギーの比較

	(2 → 3)	(4 → 5)	(5 → 6)	(6 → 1)
Propyne	14.3	8.9	16.8	10.5
Propene	21.4	16.8	15.5	9.5
$\Delta E_a^*)$	7.1	7.9	-1.3	-1.0

\*)  $\Delta E_a = [\text{Propene}] - [\text{Propyne}]$  (unit: kcal/mol)

## 【文献】

a) I. Matsuda et al, *Organometallics*, **16**, 4327, (1997).