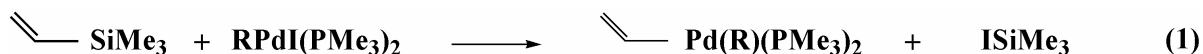
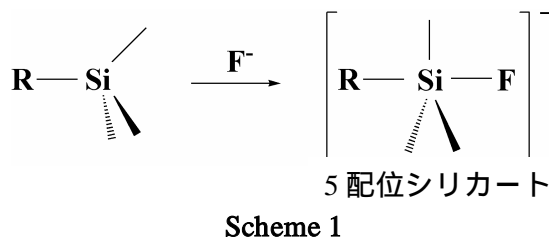


**遷移金属錯体と有機ケイ素化合物との反応過程における
ケイ素の Hypervalency**

(京大院工) 杉山昭博、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

【Introduction】

有機ケイ素化合物は共有結合性が強く、遷移金属錯体との反応性は低い。しかし、フッ化物イオンの添加は有機ケイ素化合物を活性化し、反応性を高めることが実験的に報告されており、興味深い¹。この反応促進はフッ化物イオンが求核的にケイ素を攻撃し、Hypervalentな5配位シリカート(Scheme 1)を形成することによるものと解釈されている。しかし、5配位シリカート形成後に反応が進行するのか、遷移状態付近で5配位シリカート形成するのか、その詳細は明らかでない。本研究では有機ケイ素化合物上の有機官能基が遷移金属錯体上へ移動する反応過程(式 1)におけるケイ素の電子状態と hypervalency の寄与を理論的に検討した。



【Computations and model】

本研究では DFT 法、及び MP2 ~ MP4(SDQ)法を用いた。構造最適化には DFT 法を用い、交換相関項は B3LYP 汎関数で近似した。Pd の内殻電子を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル (ECP)で置き換え、原子価電子には(541/541/211)を用いた。P、Si、及び I には d-分極関数を加えた LANL2DZ 基底関数を用いた。他の原子は 6-31G(d)を使用した。メチル基の C には d 分極関数を除いた。実験で用いられている $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$ 、 $\text{PdI}(\text{CHCH}_2)(\text{PMe}_3)_2$ 、 NMe_4F そのものを理論計算の対象とした。以上の計算には Gaussian 98 プログラムを使用した。

【Result and discussion】

フッ化物イオンが無い場合、この反応(path A)は Fig. 1 (A)に示す遷移状態(TSA)を経て進行する。この反応の活性障壁は 41.3kcal/mol と高く、吸熱的($\Delta E=26.3$ kcal/mol)に進行する。フッ化物イオンが存在する場合、二つの反応経路が可能であると考えられる。一つ(Path B)は $\text{PdI}(\text{CHCH}_2)(\text{PMe}_3)_2$ と NMe_4F とのハロゲン交換反応後に、有機官能基が有機ケイ素化合物から遷移金属錯体上へ移動するものである。この Path B の反応は Fig. 1 (B)の遷移状態(TSB)を経て進行する。活性障壁は 25.6 kcal/mol と低く、発熱的($\Delta E=-4.5$ kcal/mol)に進行する。もう一つの過程(Path C)は TS 付近でフッ化物イオンが Si に接近し、F-Si 結合を形成しながら、有機官能基が有機ケイ素化合物から遷移金属錯体上へ移動するものである。この場合、Fig 1 (C)の遷移状態(TSC)を経て進行する。この活性障壁は 15.4kcal/mol であり、発熱的($\Delta E=-20.4$ kcal/mol) に進行する。以上のように、いずれの過程でもフッ化物イオンによる反応促進効果が見られる。この促進効果は以下のように大きな Si-F 結合エネルギーによるものと考えられ

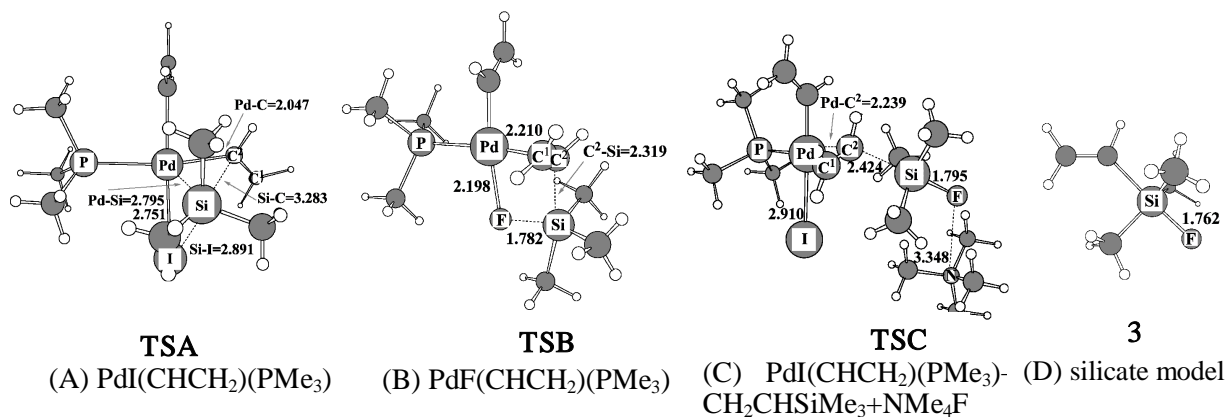


Figure 1. DFT-optimized structures of transition state and pentacoordinated silicate

る。Path B では、Pd-F 結合は Pd-(F-SiMe₃) 結合に変化し、CH₂CH-Si 結合が切断され、Si-F 結合が生成する。Pd-F 結合から Pd-(F-SiMe₃) 結合への変化はエネルギーの不安定化を引き起すが、それを上回る強い Si-F 結合が形成され、反応は促進される。Path C では、F と NM₄⁺ の静電相互作用が [PdI(CHCH₂)₂(PMe₃)] と NM₄⁺ のそれに变化し、CH₂CH-Si 結合が切断され、Si-F 結合が生成する。半径の大きいイオン間の静電相互作用は半径の小さいイオン間のそれよりも小さいが、強い Si-F 結合形成によりそれを上回る安定化が得られ、反応は促進される。

各遷移状態における Si の電子状態を典型的な 5 配位シリカートモデル, [(CH₂=CH)SiMe₃F] 3, と比較した。Figure 2 に示したように TSB はエクアトリアル位に二つの methyl 基と F、アキシャル位に vinyl 基と methyl 基をもつ三方両錐形構造である。同様に、TSC もエクアトリアル位に三つの methyl 基、アキシャル位に vinyl 基と F をもつ三方両錐形構造である。いずれも 3 とよく似た構造であることから、TSB と TSC では、Si の周囲は 5 配位シリカートと同様の構造をとっていると言える。Table 1 に示したように TSB、TSC の Si の電荷分布も 3 に近く、vinyl 基、Me 基、及び F も 3 と似たような electron population を持つ。しかし、TSA では Si の電荷分布は 3 のそれとは大きく異なり、Si は hypervalency を発揮していない。このため、TSA の活性障壁は高く、TSB、TSC のそれは低くなったと言える。

Table 1. Electron Populations of Si, vinyl, Me, and F in transition states and pentacoordinated silicate, [(CH₂=CH)SiMe₃F] 3

	Si			vinyl	Me	F or I
	s-orbital	p-orbital	total			
TS A	0.873	1.450	2.348	15.248	9.450	7.273
TS B	0.757	1.257	2.038	15.443	9.502	9.609
TS C	0.775	1.225	2.027	15.446	9.494	9.684
3	0.734	1.285	2.048	15.643	9.534	9.708

【Reference】

- 1) Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 920.