

幾つかの有機金属化学反応の反応機構 に関する理論的研究

中辻 博、波田雅彦、伊藤嘉彦、村上正浩

京都大学工学部合成 生物化学教室

要旨

分子軌道法に基づき、高い位置選択性や立体選択性を持つ次の2つの反応、(1)パラジウム錯体を触媒としたアセチレンのシリルスタニル化反応、¹⁾ および(2)フッ素アニオン存在下でのアリルケイ素、アリルゲルマニウム、アリルスズ化合物によるアルデヒド類のアリル化反応、²⁾ について、反応メカニズムとそれを制御する電子メカニズムについて研究した。(1)の反応については、反応経路とそれに伴うエネルギー変化を理論的に示し、位置選択性を決める要因が、(a)アセチレンからパラジウム錯体への電子供与を伴うHOMO-LUMO相互作用、(b)反応系と生成系の熱力学的平衡、及び(c)パラジウム配位子の立体障害であることを示し、それぞれの重要性について考察した。(2)の反応については、高い立体選択性および反応性の要因が遷移状態の構造とアリル基の電子状態の変化にあることを理論的に示し、実験的報告のないゲルマニウム、スズの反応性及び立体選択性を予測した。

Hiroshi NAKATSUJI, Masahiko HADA, Yoshihiko ITO, Masahiro MURAKAMI

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,

Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-01, Japan

Theoretical Study on the Electronic Mechanisms in Some Organometallic Reactions

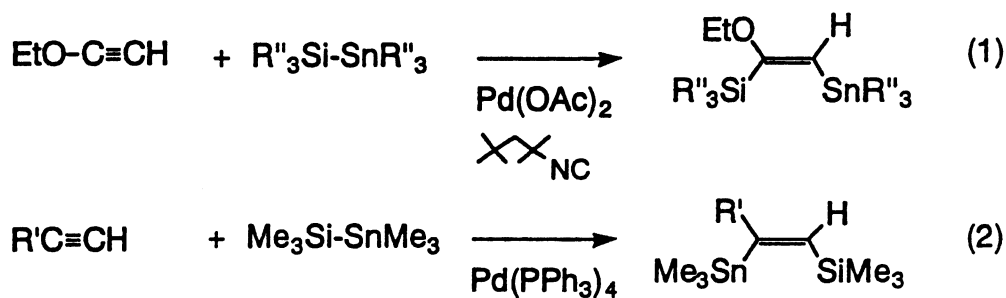
1.はじめに

反応メカニズムを理解することは新たな反応を創案する上で極めて重要である。特に、立体選択的もしくは位置選択的な反応は、合成化学的に重要であるばかりではなく、反応経路や反応メカニズムの解明に対しても多くの示唆を含んでいる。しかしながら、実験的な手段のみでは立体及び位置選択性の要因をすべて明らかにすることは困難であり、そのため、理論的な方法が重要となってくる。

高選択的な反応の多くが、フロンティア相互作用に代表される電子的なメカニズムにより制御されていることはよく知られている。反応のメカニズムを理論的に研究する上で、我々は、単に反応中間体と遷移状態のエネルギーを量子化学的方法によって計算するだけでなく、その裏に如何なる電子的相互作用が存在するのか—つまり電子的メカニズム—を突き止めたいと考え本研究を行なった。

2. パラジウム触媒によるアセチレンのシリルスタニル化反応¹⁾

Pd錯体を触媒とするアセチレンのシリルスタニル化反応は式1、2で示される高い位置及び立体選択性を有している。

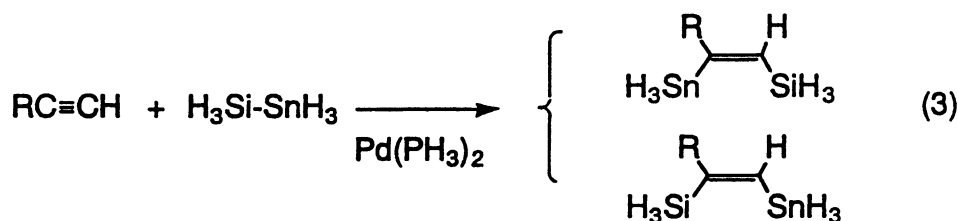


伊藤ら²⁾は式1に示すように、酢酸パラジウム-イソシアニド触媒を用いてエトキシアセチレンのシリルスタニル化反応を行ない、シリルスタニル基がシス選択的に付加し、スタニル基が末端炭素に結合することを報告した。一方、Chenard³⁾及びMitchell⁴⁾らは、式2に示すように、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム触媒を用いて、アル

キル及びフェニルアセチレンに対して同種の反応を行ない、スタニル基が内部炭素に結合することを報告している。また、伊藤らは式2において、酢酸パラジウム-イソシアニド触媒を用いてもスタニル基が内部炭素に結合するという結果を得ている。式1と式2の位置選択性の違いがどのようなメカニズムに基づいて生じているのかを知ることは、このシリルスタニル化反応を理解する上で極めて重要であると思われる。そこで我々は、特にこの反応の位置選択性に着目して、理論的な解析を試みた。

2-1. 反応モデルと考察すべき点

ケイ素、スズ、リン上の置換基をすべて水素で置き換えた式3を、この反応のモデルとして採用した。このモデル系は実在の系に比べて、配位子の立体障害が小さいが、この点については別途に考察した。反応中間体や遷移状態の構造とエネルギーの計算には非経験的分子軌道法を用いた。



一般に、複数の反応経路がある時、反応はポテンシャル障壁が低い(遷移状態が安定な)経路を進行する。また、ポテンシャル障壁が十分低く、反応系と生成系が熱力学的平衡状態にある場合には、最も安定な生成物が選択される。我々は遷移状態の安定性を決める電子的要因、及び生成物の安定性に基づく熱力学的要因の両者について考察する。さらに、アセチレン上の置換基をシアノ、水素、メチル、メトキシに変えて置換基効果についても検討する。

2-2. 遷移状態の安定性による位置選択性とその電子的メカニズム

まず、反応スキーム全体を図1に示す。この反応スキームでは、まずPd触媒にシリルスタニル基が酸化的に付加してから、アセチレンの配位が起こり、Pd-Sn結合への挿入

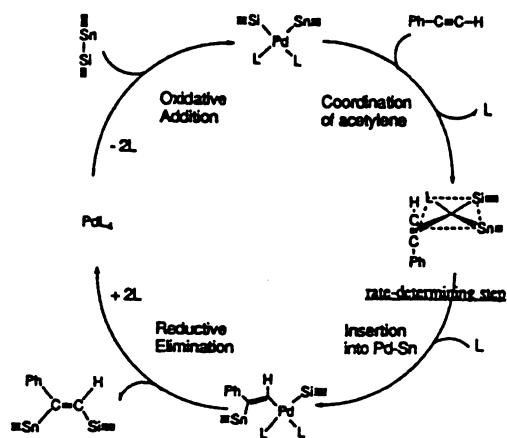


Figure 1. Reaction scheme adopted in this paper for silastannylation.

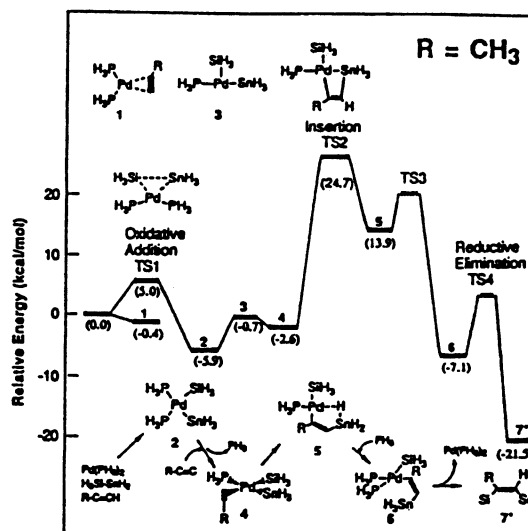


Figure 2. Reaction scheme and energy diagram for silastannylation of methylacetylene. Values in parentheses are the energies relative to those of the initial compounds: $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2 + \text{H}_3\text{Si-SnH}_3 + \text{methylacetylene}$. For calculating the relative energies of 1-5, a free $\text{H}_3\text{Si-SnH}_3$ and a free PH_3 are considered. Adduct 3 is not a transition state, but its energy level gives the upper limit for exchanging ligands. Energy levels shown by broken lines (TS3 and TS4) are calculated by the estimated geometries.

反応の後、還元的脱離によって、生成物が生じる。この反応スキーム全体に対するエネルギーダイアグラムは図2のように計算され、アセチレンの挿入反応が律速段階であり、かつ位置選択性に関与している事がわかる。従って以下の考察では、図2中の4、TS2、5で示される段階にのみ着目して検討を進める。

パラジウム錯体へアセチレンが挿入する段階で、パラジウム錯体に対するアセチレンの向き(α と β)、およびPd-SnとPd-Siのいずれへ挿入するか(aとb)によって、以下に示す4つの遷移状態が考えられる。

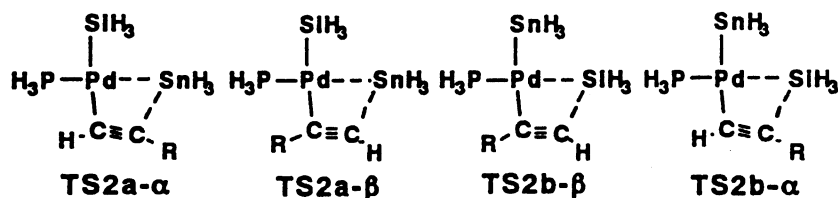


図3は、これら4つの遷移状態を経由したときのエネルギー変化を、種々の置換アセチレンについて示している。

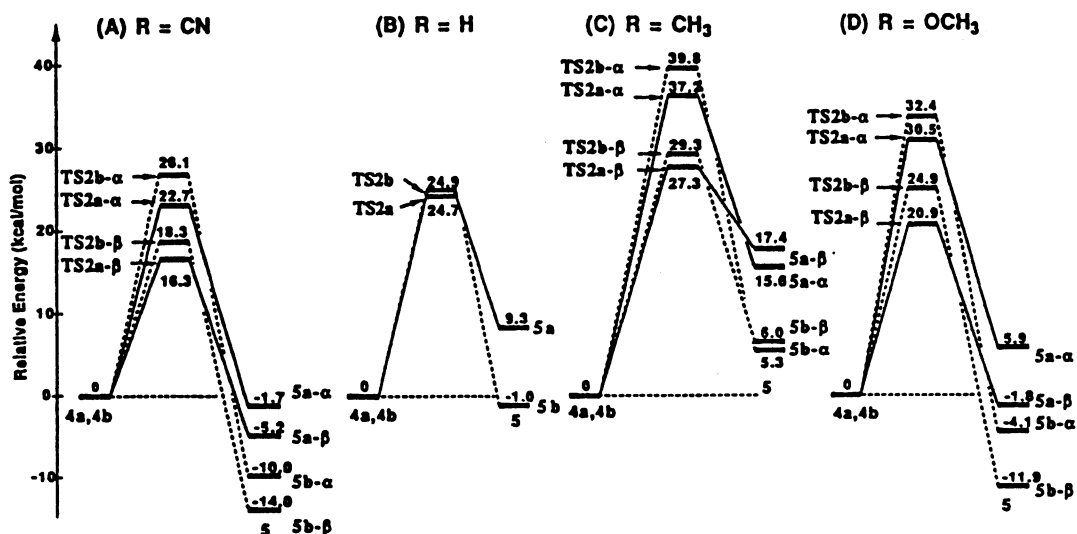
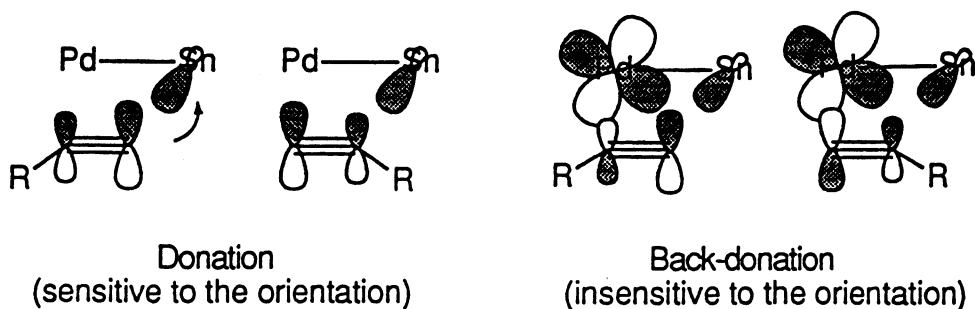


Figure 3. Energy profiles for the insertion step. The energy levels of the transition states TS2x-y and the adducts 4x and 5x-y (x = a, b; y = α, β) are shown. Values are the relative energies in kcal/mol. The substituents R are (A) CN, (B) H, (C) CH₃, and (D) OCH₃.

遷移状態のエネルギーレベルは、いずれの置換アセチレンの場合も、大きくαグループとβグループに分かれ、βつまりアセチレンの末端炭素(β炭素)がケイ素もしくはスズ側に向く構造が有利となっている。次にαとβの各々についてaとbに分かれ、aつまりPd-Sn結合への挿入が起りやすい。これはSnの方がSiより高配位が安定であり、求電子性も高いためであると思われる。なぜβの経路が有利であるのかを、アセチレンとPd錯体のHOMO-LUMO相互作用によって考察する。置換アセチレンのHOMOはどの場合もすべて末端炭素の係数が大きい。従って、末端炭素からPd錯体のLUMOへ電子供与が起こる。パラジウム錯体のLUMOはケイ素やスズに局在しており、これによってアセチレンの向きが決まる(下図の左側)。



一方、Pd錯体のHOMOからアセチレンのLUMOへの逆電子供与は遷移状態を安定化し反

反応性を上げることに寄与しているが、軌道の形からわかるようにアセチレンの配向に明瞭に関与することはない。この考えに基づくとアセチレンのHOMOが活性になるほど配向性が上がり、LUMOが安定になるほど反応性が上がることになる。実際、図3ではアセチレンのLUMOの順番と同じ様に反応性(遷移状態の安定性)が変化しており、 α と β の差、即ちアセチレンの配向の違いはHOMOが活性なメチルやメトキシアセチレンでは約10kcal/molと大きく、HOMOが不活性なシアノアセチレンでは6.4kcal/molと小さくなっている。図4に差電子密度を示したが、右側は遷移状態に、左側は遷移状態の構造からアセチレンをパラジウム錯体から1Å離れた場合に対応している。この図はアセチレン

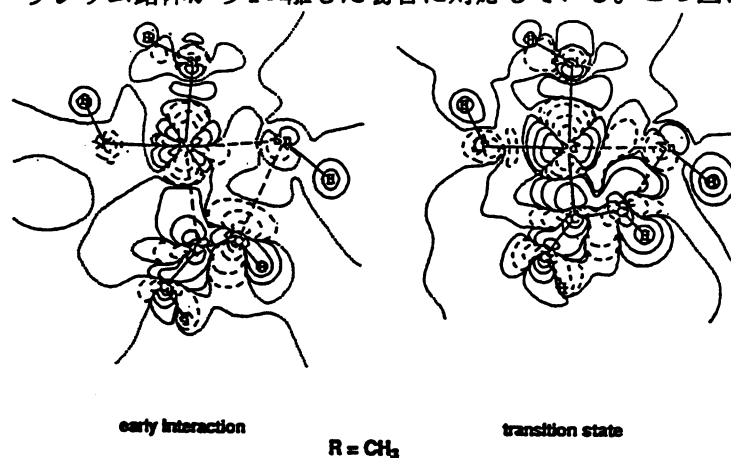


Figure 4. Contour maps of electron density difference $\Delta\rho$ for methylacetylene at the transition state (right) and before the transition state (left). In the early interaction state (left), the separation between methylacetylene and the palladium complex is 1 Å longer than that in the transition state (right).

とパラジウム錯体の相互作用によって電子がどのように移動したかを示している。実線は電子の増加、破線は減少を示している。左図ではアセチレンのSn側に向けたp軌道から電子が減少しており、反応初期にはアセチレンから錯体側への電子供与が重要であることを示している。遷移状態の構造では錯体からの逆供与も大きくなっている。以上の結果から、電子的要因は反応性を制御すると共にスタニル基を末端炭素に付加させる傾向にある。

2-3. 熱力学的平衡が存在する場合の位置選択性

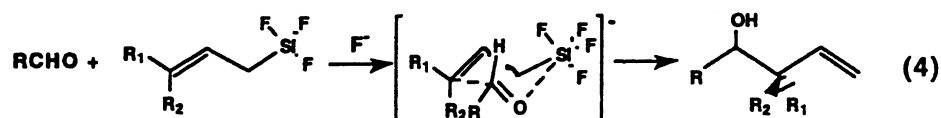
メトキシ及びシアノアセチレンの場合には生成系5が反応系4よりも安定であるため、活性化エネルギーが最も低い—つまり遷移状態の安定な—経路を通る。このため前節で述べた電子的要因のみに支配された生成物を得る。つまり、スタニル基がアセチレンの

末端炭素に結合した化合物のみが生成する。一方、生成系が反応系よりも不安定で、バリアーもさほど高くないメチルアセチレンでは熱力学的平衡が生じるため、生成系が安定となる経路が有利となる。従って、ケイ素が末端炭素、つまりスタニル基が内部炭素に結合した化合物が得られるのである。化合物5において、ケイ素が結合した構造が安定であるのは、C-Si結合の生成エネルギーがC-Sn結合のそれより大きいからである。

以上述べたように電子的要因と熱力学的要因の両方を考慮することにより、最初に示した式1と式2が説明される。ここに述べた反応メカニズムはアセチレン化合物の金属-ケイ素及び金属-スズ結合への挿入反応に対して従来にない見解を与えており、同種の反応メカニズムを考える上で、貴重な示唆を与えるものと思われる。

3. 五配位アリルケイ素、ゲルマニウム、スズ化合物によるアリル化反応²⁾

フッソアニオン存在下でのアリルシランによるアルデヒドのアリル化反応は高い反応性と特殊な立体選択性を持つことが報告されている⁶⁾。この反応は、生成物の立体選択性から、以下に示すような環状遷移状態を経由することが実験的に示唆されている。



以前我々は上図の様な環状遷移状態を経由する反応が鎖状遷移状態を経由する反応より有利であることを理論的に示し、同時にこの遷移状態の構造によって生成物の立体選択性が決まることを示した⁷⁾。また、高反応性の要因は、珪素が5配位に変化することによりアリル基γ炭素の求核性が増す事、5配位珪素にアルデヒドの酸素が配位した6配位構造が遷移状態として安定である事、の2点であることを示した。

3-1. ゲルマニウム、スズ化合物の反応性

この反応では4配位、5配位、および6配位ケイ素間の相対的安定性が反応進行に伴うエネルギー変化、つまり反応のポテンシャル障壁、を決定している。従って、高配位

状態がより安定なゲルマニウムやスズでは反応性が変化する(活性になる)と期待される。

図5に珪素、ゲルマニウム、スズ化合物によるアリル化反応のエネルギー変化を示した。

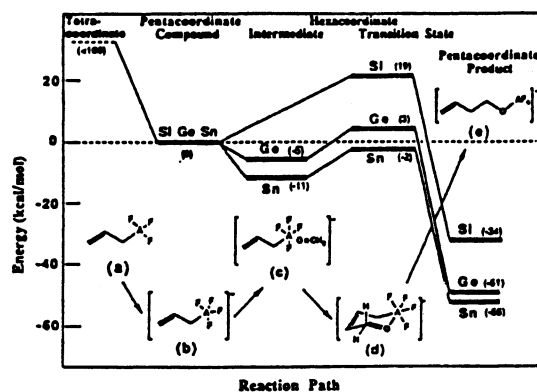
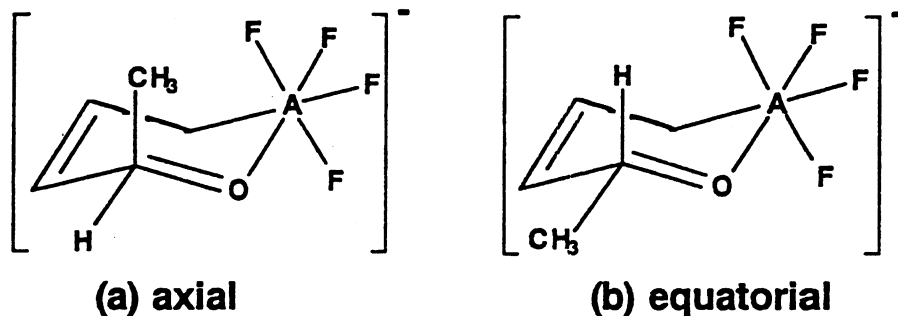


Figure 5. Energy diagrams for the allylation reactions of CH_2O by $\text{AF}_4(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ ($\text{A} = \text{Si, Ge, Sn}$). The transition states of the reactions are assumed to be in the cyclic chair form which is preferable for the Si compound. Numbers in the parentheses indicate energies (kcal/mol) relative to the pentacoordinate complexes.

この結果から、ゲルマニウムとスズ化合物は珪素化合物に比べて遷移状態が安定化しており、反応性が高いと期待される。また、珪素化合物では見いだされなかった6配位の反応中間体の存在が示唆される。

3-2. 立体選択性の変化

アルデヒドが置換基Rを持つ場合、以下に示す様に、遷移状態は置換基の位置によってアキシャル構造(a)とエクワトリアル構造(b)が考えられる。



Rをメチル基として計算すると、ケイ素の場合はエクワトリアル構造がアキシャル構造より13.6kcal/mol安定となる。このエネルギー差は反応のポテンシャル障壁と同程度であり、これによって立体選択性が制御される。ゲルマニウムとスズ化合物ではこのエネルギー差がそれぞれ3.5、1.2kcal/molと小さく、反応の立体選択性はケイ素に比べて低いと考え

られる。これは遷移状態の環が大きくなることによって、GeF₄、SnF₄とRとの立体反発が弱くなるためと考えられる。このことから、フッ素原子をより立体反発の大きな基、例えばフェニル基などに置き換えることにより、立体選択的かつ高反応性を保持した反応の設計がゲルマニウムやスズ化合物でも可能であることが示唆される。

Reference

- 1) M. Hada, Y. Tanaka, M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, and H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(19), 8756, 1994.
- 2) M. Hada, H. Nakatsuji, J. Ushio, M. Izawa, and H. Yokono, *Organometallics.*, 12(9), 3398 (1993).
- 3) M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, and Y. Ito, *Organometallics* 12, 4223 (1993).
- 4) B. L. Chenard and C. M. Van Zyl, *J. Org. Chem.* 51, 3561 (1986).
- 5) T. N. Mitchell, R. Wickenkamp, A. Amamria, R. Dicke, and U. Schneider, *J. Org. Chem.* 52, 4868 (1987).
- 6) M. Kira and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 257 (1990).
- 7) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, M. Hada, M. Izawa, and J. Ushio, *Chem. Letters*, 387 (1991).