

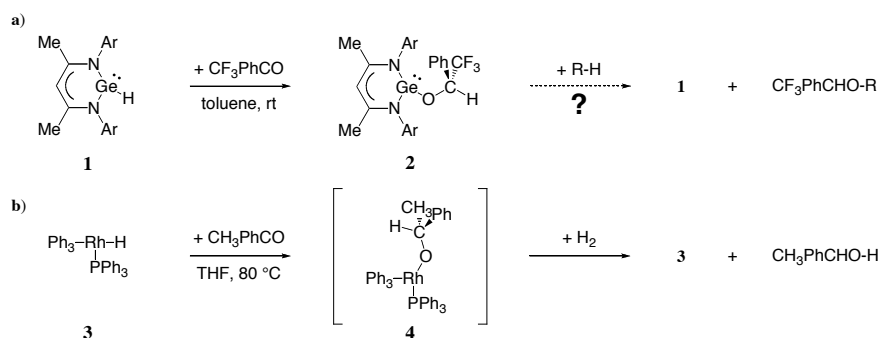
遷移金属錯体と高周期典型元素化合物の反応性と触媒活性の相違

○高木 望¹, 榎 茂好¹

¹京都大学・福井謙一記念研究センター

【緒言】小分子の活性化は遷移金属錯体の特徴であり、多くの触媒サイクルの第一段階として重要な役割を担っている。近年相次いで報告された高周期典型元素低配位化合物も小分子に対して類似の反応性を示すことが知られており、典型元素触媒となり得ることが期待され元素戦略的に興味深い。

ゲルマニウム(II)ヒドリド化合物 **1** ($\text{HC}\{\text{CMeArN}\}_2\text{GeH}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)) はケトン ($\text{CF}_3\text{PhC=O}$)と反応し、ゲルマニウム(II)アルコキシド **2** を生成することが実験的に報告されている。^[1] この反応は、ロジウム(I)ヒドリド錯体 **3** ($\text{RhH}(\text{PPh}_3)_2$) による触媒的ケトン水素化の第一段階と類似している。しかしながら、ロジウム(I)アルコキシド中間体 **4** が容易に水素分子と反応し、アルコールを生成するのに対し、**2** では大きな活性化障壁のため水素化は進行しない。本研究では、**3** との比較により、**1** によるケトンの水素化が困難である理由を明らかにし、可能な触媒反応の理論予測をおこなった。



【計算方法】構造最適化は DFT-B3PW91 法、電子構造の解析は MP2 法、エネルギーの評価には SCS-MP2 法をそれぞれ用いた。

【結果と考察】**1** によるケトンの水素化が困難である理由は、**2** における強い Ge-O 結合と、生成系の弱い Ge-H 結合に由来することが示された。これは、**4** における弱い Rh-O 結合と生成系の強い Rh-H 結合とは対照的である。この結果から、強い Ge-O 結合の開裂を補償するため、生成系において強い結合の形成が必要であることが示唆される。この予測に基づき、シラン (SiR_3H) によるケトンのヒドロシリル化を検討したところ、活性障壁の低い発熱反応が進行し、典型元素触媒として利用可能なことが示された (Figure 1)。^[2] ゲルマニウムとロジウムの反応における電子的プロセスの相違点や、類似の触媒的ヒドロシリル化反応が二酸化炭素やイミン ($\text{RR}'\text{C=NH}$) でも可能かどうかの理論予測についても報告する。

[1] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 298.

[2] N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8955.

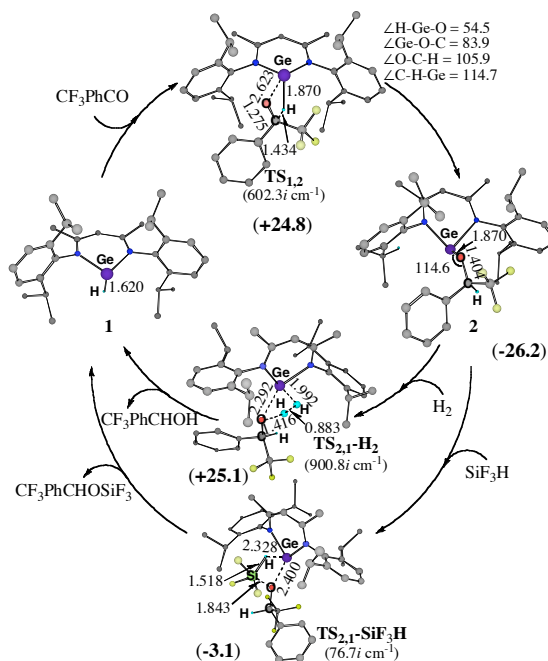


Figure 1. Optimized structures and ΔG^0 values of catalytic hydrogenation and hydrosilylation of CF_3PhCO by **1** at the SCS-MP2//B3PW91 level. Distances, angles, and energies are in angstrom, degree, and kcal/mol, respectively.