

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05795

研究課題名(和文) ルイス酸によるSi-H結合活性化メカニズムの包括的理解に向けた理論的検討

研究課題名(英文) Quantum Chemical Study of the Mechanism of the Si-H Bonds Activated by Lewis Acids

研究代表者

坂田 健 (SAKATA, Ken)

東邦大学・薬学部・教授

研究者番号：90328922

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ルイス酸によるシランのSi-H結合活性化に関して、量子化学的な理解を目的として研究をおこなった。B(C₆F₅)₃によるヒドロシリル化反応では、まず1型のコンプレックスを生成することでSi-H結合を活性化するメカニズムであることがすでに見いだされていた。そこで、2分子からなる相互作用系に対して相互作用エネルギーに基づいて各原子に働く力や平衡構造における力の定数を分割する手法を開発し、その手法をB(C₆F₅)₃とシランからなる1型コンプレックスに適用することで、2つの分子間の相互作用にはどのような特徴があるのか検討をおこなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

d電子の存在にともない多彩な結合活性化をもたらす遷移金属錯体触媒に対して、s、p軌道のみが関与する典型元素ルイス酸触媒は、一見その機能が限られているように見えるが、高高いルイス酸・ルイス塩基対や、複合酸触媒といった新しいコンセプトが最近でも次々と提案されているように、今なお注目すべき触媒であり、さらなるブレークスルーを生み出すためには、実験化学的・理論化学的両面から多様なルイス酸について精密な検討を施していく必要がある。本研究は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを中心としたルイス酸に関する理解を深める意義を有する。

研究成果の概要(英文)：The Si-H bonds activated by the Lewis acids have been quantum-chemically studied. In the hydrosilylation catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane B(C₆F₅)₃, the 1-complex between silane and B(C₆F₅)₃ has been known to be the key intermediate for the Si-H bond activation. By using the force decomposition analysis, we examined the manner of the interactions at the 1-complex between B(C₆F₅)₃ and silane. The effect of an electron correlation (or dispersion) to the interaction has been revealed.

研究分野：量子化学

キーワード：量子化学計算 ルイス酸

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

d 電子の存在にともない多彩な結合活性化をもたらす遷移金属錯体触媒に対して、*s*, *p* 軌道のみが関与する典型元素ルイス酸触媒は、一見その機能が限られているように見える。しかしながら、嵩高いルイス酸・ルイス塩基対 (*frustrated Lewis pair*: FLP) や、複数の酸を組み合わせた複合酸触媒といった新しいコンセプトが最近でも次々と提案されているように、今なお注目すべき触媒であり、さらなるブレークスルーを生み出すためには、実験化学的・理論化学的両面から多様なルイス酸について精密な検討を施していく必要があった。

我々はこれまで、ホウ素化合物ルイス酸に注目し、量子化学的見地から研究をおこなってきた。一連の研究の一つとして、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン $B(C_6F_5)_3$ を用いたカルボニルのヒドロシリル化反応系に関する検討がある (*J. Org. Chem.* 78, 12505 (2013))。我々は、 $B(C_6F_5)_3$ のホウ素原子中心が本来有する高いルイス酸性を明らかにするとともに、これまで実験的に提案されてきた $B(C_6F_5)_3$ とシランの η^1 型コンプレックスを経由した Si-H 結合活性化という特異な反応メカニズムに対して、計算の立場から初めて支持する結果を報告した。そこで、さらに様々なルイス酸・ブレンステッド酸触媒による Si-H 結合活性化に注目していくことで、量子化学的見地から、より包括的な知見を見出していくべきであると考えに至った。

2. 研究の目的

ルイス酸やブレンステッド酸触媒によるシランの Si-H 結合活性化に関して量子化学的に検討することを目的とした。 $B(C_6F_5)_3$ によるヒドロシリル化反応では、まず η^1 型のコンプレックスを生成することで Si-H 結合を活性化するメカニズムであることがすでに見いだされていた。さらに、 $B(C_6F_5)_3$ 類似のホウ素化合物のみならず、フッ化ホスホニウム塩のようなルイス酸や、ブレンステッド酸を用いても、 η^1 型コンプレックスを経由して Si-H 結合を活性化するメカニズムを利用したと考えられる各種の反応も報告されるようになっていた。そこで本研究では、これまでに得られた成果を基にして、遷移金属錯体触媒とは異なる典型ルイス酸触媒固有の特徴を示す Si-H 結合活性化メカニズムにさらに注目するとともに、ルイス酸・ブレンステッド酸に関する理解を深めることも目的とした。

3. 研究の方法

2分子からなる相互作用系に対して、相互作用エネルギーに基づいて各原子に働く力や平衡構造における力の定数を分割する手法を開発し、その手法を $B(C_6F_5)_3$ とシランからなる η^1 型コンプレックスに適用することで、2つの分子間の相互作用にはどのような特徴があるのか検討をおこなった。

4. 研究成果

(1) η^1 型コンプレックスに関する検討 二体 A, B からなる相互作用系 A-B において、エネルギー変化 ΔE を2つの孤立系の構造変位に伴う不安定化エネルギー (DEF) 項と、相互作用に伴う安定化エネルギー (INT) 項に分けて議論する試みが古くよりされてきた。その上で、INT 項を分割する、いわゆるエネルギー分割法 (EDA) に関して、様々な方法が提案されてきた。これらの考え方は、今なお多くの化学反応系に適用され、化学反応性を解析する有用な手法の一つになっている。本研究では、この相互作用系に対する考え方をもとに、各原子に働く力や、平衡構造における力の定数の分割法を提案した。

ΔE の系 A に属する原子の位置座標 a_i ($i = 1, 2, \dots, M$)、および系 B に属する原子の位置座標 b_j ($j = 1, 2, \dots, N$) に関する微分は、それぞれ

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial a_i} = -F_{a_i}^{DEF(A)} - F_{a_i}^{INT}, \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial b_j} = -F_{b_j}^{DEF(B)} - F_{b_j}^{INT}$$

となる。ここで、 $F_{a_i}^{DEF(A)}$, $F_{b_j}^{DEF(B)}$ は不安定化に由来する力であり、 $F_{a_i}^{INT}$, $F_{b_j}^{INT}$ は相互作用に由来する力の成分である。また、平衡構造では $\partial \Delta E / \partial a_i = \partial \Delta E / \partial b_j = 0$ である。我々はさらに、相互作用系 INT 項を静電相互作用項 E^{ES} 、交換反発項 E^{EX} 、および電子非局在化-分極化項 E^{D-P} に分けて考えることで、 $F_{a_i}^{INT}$, $F_{b_j}^{INT}$ の分割を試みた。

相互作用系 A-B の平衡構造においては、二次微分も同様に表され、相互作用系の基準振動 Q に関する力の定数 k に

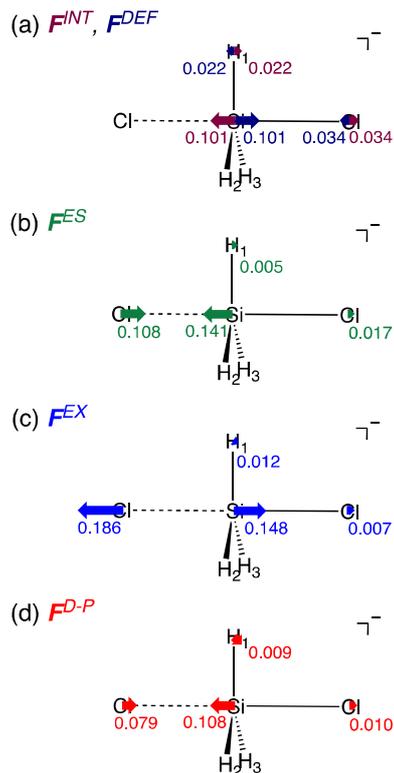


Figure 1. Cl + SiH₃Cl系における力の成分

等しくなる。いま、相互作用系 INT 項を分けて考えることにすると、

$$k = k^{DEF(A)} + k^{DEF(B)} + k^{ES} + k^{EX} + k^{D-P}$$

と書き表すことができる。

まず、 $Cl^- + SiH_3Cl$ 系の S_{N2} 反応における D_{3h} 対称遷移状態構造をとりあげ、RHF/6-311G**レベルでの数値計算の検証をおこなった。力の成分を求めたものを Figure 1 に示す。不安定化項 DEF (Figure 1(a)) と交換反発項 (Figure 1(c)) が Cl^- と Si を引き離そうとするのに対し、静電相互作用項 (Figure 1(b)) と電子非局在化-分極化項 $D-P$ (Figure 1(d)) が Cl^- と Si を引きつけようとしている描像が表された。さらに、 a_2'' モードの基準振動に関して、それぞれの項に分割して考察できることも示した (*J. Comput. Chem.* **2019**, *39*, 1544)。

以上の結果をもとに、 $B(C_6F_5)_3$ とトリメチルシラン $SiHMe_3$ からなる η^1 型コンプレックスに適用した。このコンプレックスは、*ab initio* MP2 法では安定構造が求まるものの、DFT 法では、用いる汎関数に依存し、安定構造が適切に求められない場合があることをすでに見いだしている。そこで、MP2 法を用いて、Li 等により提案されたエネルギー分割に基づいた力の分割法を η^1 型コンプレックスの安定構造に適用し、相互作用の影響を見積もった。その結果、電子相関に由来する力が、シランの $Si-H$ 結合とボランの B 原子の間で引力的にはたらいていることが示された。よって、ルイス酸がシランの $Si-H$ 結合を活性化する機構を明らかにするためには、分散力を適切に取り入れる等の適切な電子相関の取り込みが必要であることが明らかとなった(論文発表に向けて準備中)。

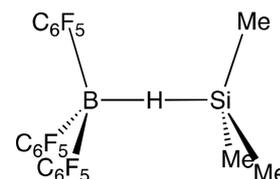


Figure 2. η^1 型コンプレックス

(2) Bis(perfluorocatecholato)silane のルイス酸性に関する検討 Bis(perfluorocatecholato)silane ($Si(cat^F)_2$) をルイス酸触媒として用いたアルデヒドのヒドロシリル化反応に注目し、ルイス酸 ($Si(cat^F)_2$, $B(C_6F_5)_3$) とルイス塩基 ($OPMe_3$, ベンズアルデヒド) の配位付加体に関して M06-2X/6-311G**レベルの DFT 計算による検討をおこなった。 $Si(cat^F)_2$, $Si(cat)_2$, および $B(C_6F_5)_3$ と $OPMe_3$ とのコンプレックス生成は、それぞれ 41.2, 29.0, 39.9 kcal/mol の安定化エネルギー (ΔE) を生み出し、 $Si(cat^F)_2$ の場合が最も大きい。さらに、 $P-O$ 長からも相互作用が最も大きいことが示唆された。一方、ルイス塩基としてベンズアルデヒドを用いた場合には、 ΔE は $Si(cat^F)_2$ よりも $B(C_6F_5)_3$ の方が大きく求められた。しかしながら、コンプレックスの $C=O$ 長は $Si(cat^F)_2$ の方が長く、かつ LUMO のエネルギー準位も低いことから、ルイス酸としてのカルボニル活性化の度合いは、 $Si(cat^F)_2$ の方が $B(C_6F_5)_3$ よりも大きいことが予想された。

(3) ルイス酸触媒を用いたディールス・アルダー反応の検討 本研究課題のためには、ルイス酸の反応性を様々な視点から明らかにすることが重要である。そこで、我々は、ルイス酸触媒の基本的性質を明らかにするため、ルイス酸触媒を用いたディールス・アルダー反応について検討をおこなった。本反応は、ルイス酸がジエノフィルに配位することでジエノフィルの LUMO のエネルギー準位が低下し、ジエンからの電子非局在化が容易になるために反応性が高まると一般的に理解されている。しかしながら、ジエノフィルの反応中心から電子ポピュレーションが減じられることにより、ジエンとの間の重なり反発が減少することも反応性の増大に寄与していると考えられる。そこで本研究では、 $AlCl_3$ をルイス酸触媒とした 1,3-ブタジエンとアクロレインとの間の単純なモデル反応系を用いて、反応経路に沿った重なりポピュレーションの分割や、相互作用力の分割を試み、ルイス酸による効果を再検討した。ルイス酸がジエノフィルに配位することで、ジエノフィルの π 電子は分極し偏りが生じる。その結果、ジエンからジエノフィルへの電子非局在化が容易になり、かつ重なり反発が弱まる $C-C$ 結合生成部位と、ジエノフィルからジエンの電子非局在化が不利になり、かつ重なり反発が強まる $C-C$ 結合生成部位が生じ、その結果として協奏的ではあるが非同期的な 2 つの $C-C$ 結合生成で反応が進行することを明らかにした。さらに、ルイス酸触媒を加えることで *endo* 選択性が高まるのは、副次的相互作用よりもむしろ静電相互作用に依ることを明らかにした (*ChemistryOpen* **2020**, *9*, 662)。

(4) DMF による 2-フェニルシラシクロブタンの活性化に関する検討 研究課題に関連し、ケイ素部位がルイス酸の役割を果たす反応についても検討をおこなった。最近、村上らは *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) や *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) といった非プロトン性極性溶媒中で 2-アリアルシラシクロブタンと CO_2 からシララクトンが生成することを報告している (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 11399)。彼らはまず、DMF 溶媒中で 2-フェニルシラシクロブタンがシス体からトランス体へ室温で異性化することを見だし、ルイス塩基である DMF が $Si-C$ 結合の開裂を促して進行するメカニズムを提案している。我々は、DMF による 2-フェニルシラシクロブタンの活性化に関して、M06-2X レベルの DFT 計算を用いた検討をおこなった。DMF がシラシクロブタン分子を直接活性化してカルバニオン中間体を生成する反応は、きわめて大

きな吸熱過程であることがわかった。それに対して、DMF とシラシクロブタン 1 分子がルイス塩基触媒としてはたらき、別のシラシクロブタン一分子を活性化する反応過程は、容易に進行することが示唆された (論文発表に向けて準備中)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Sakata	4. 巻 39
2. 論文標題 Force constant decomposition for penta-coordinated XCH ₃ Cl ₂ - (X=C, Si, Ge) structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Comput. Chem.	6. 最初と最後の頁 1544-1550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25226	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 R. Matsubara, T. Yabuta, U. Md Idros, M. Hayashi, F. Ema, Y. Kobori, K. Sakata	4. 巻 83
2. 論文標題 UVA- and visible light-mediated generation of carbon radicals from organochlorides using non-metal photocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 9381-9390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b01306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 W. Liang, K. Nakajima*, K. Sakata*, Y. Nishibayashi*	4. 巻 58
2. 論文標題 Copper-catalyzed [3+2] cycloaddition reactions of isocyanoacetates with phosphalkynes to prepare 1,3-azaphospholes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 1168-1173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201812779	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Yuki, K. Sakata, S. Kikuchi, H. Kawai, T. Takahashi, M. Ando, K. Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 23
2. 論文標題 Catalytic Activity of Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes Bearing Pendant Ether Moieties toward Oxidation of Molecular Dihydrogen	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1007 - 1012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201604974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Ikemoto, R. Tanaka, K. Sakata, M. Kanai, T. Yoshino, and S. Matsunaga	4. 巻 56
2. 論文標題 Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes via Cp*CoIII-Catalyzed C-H Alkenylation/Directing Group Migration Sequence	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 7156 - 7160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sakata, M. Eda, Y. Kitaoka, T. Yoshino, and S. Matsunaga	4. 巻 82
2. 論文標題 Cp*CoIII-Catalyzed C-H Alkenylation/Annulation Reactions of Indole with Alkynes: A DFT Study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 7379-7387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b01047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Yuki, K. Sakata, K. Nakajima, S. Kikuchi, H. Sekine, H. Kawai, Y. Nishibayashi	4. 巻 36
2. 論文標題 Dicationic Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes for Catalytic Oxidation of Molecular Dihydrogen	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4499-4509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sakata, Y. Nishibayashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Mechanism and Reactivity of Catalytic Propargylic Substitution Reactions via Metal-Allenylidene Intermediates: A Theoretical Perspective	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 12-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CY01382E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nakajima, H. Toda, S. Sakata, Y. Nishibayashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Ruthenium-Catalysed Oxidative Conversion of Ammonia into Dinitrogen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 702-709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-019-0293-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Ito, T. Kusakabe, Y. D. Dhage, K. Takahashi, K. Sakata, H. Sasai, K. Kato	4. 巻 84
2. 論文標題 Total Synthesis of (-)-Graminin A Based on Asymmetric Cyclization Carbonylation of Propargyl Acetate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 16268-16277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02886	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Ding, K. Sakata, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi	4. 巻 39
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Propargylic Reduction of Propargylic Alcohols with Hantzsch Ester	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2130-2134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sakata, S. Shimada, R. Takeuchi	4. 巻 39
2. 論文標題 Regioselectivity in the Iridium-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition of Unsymmetrical , - Diyne with Nitrile: A DFT Study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2091-2101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sakata, H. Fujimoto	4. 巻 9
2. 論文標題 Roles of Lewis Acid Catalysts in Diels Alder Reactions between Cyclopentadiene and Methyl Acrylate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 662-666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.202000112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 1件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Ken Sakata, Masahiro Yuki, Kazunari Nakajima and Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 DFT Study on Oxidation Reaction of Molecular Dihydrogen Catalyzed by Dicationic Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂田 健, 菊池 将馬, 結城 雅弘, 中島 一成, 西林 仁昭
2. 発表標題 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた触媒的水素分解反応におけるアルキル基の効果に関するDFT計算
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂田 健, 戸田 広樹, 中島 一成, 西林 仁昭
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いたアンモニア酸化反応に関する量子化学的研究
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂田 健
2. 発表標題 ルイス酸触媒を用いたディールス-アルダー反応に関する量子化学的再検討
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂田 健, 菊池 将馬, 結城 雅弘, 中島 一成, 西林 仁昭
2. 発表標題 ペンダントエーテルを有する硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた水素分解反応に関するDFT計算
3. 学会等名 第20回理論化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂田 健
2. 発表標題 相互作用系における力の定数の解析
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken Sakata, Masami Eda, Yuri Kitaoka, Tatsuhiko Yoshino, and Shigeki Matsunaga
2. 発表標題 DFT Study of Cp*CoIII-Catalyzed C - H Alkenylation/Annulation Reactions of Indoles with Alkynes
3. 学会等名 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂田 健, 戸田 広樹, 中島 一成, 西林 仁昭
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いたアンモニア酸化反応に関するDFT計算
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Sakata, Kazunari Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Oxidation Reactions of Dihydrogen and Ammonia: DFT Study
3. 学会等名 The 10th Conference of the Asian Consortium of Computational Materials Science (ACCMS-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考