

有機ニトリルのC-C結合切断を行なう錯体触媒

Transition Metal Complex Catalyst Promoting C-C Bond Cleavage of Organonitriles

(推薦研究)

研究代表者 大阪市立大学 中沢 浩

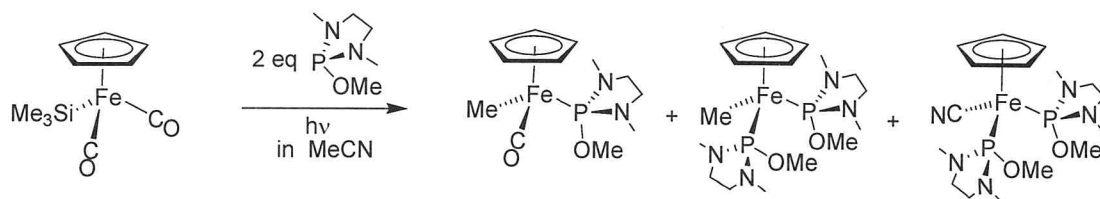
Osaka City University Hiroshi NAKAZAWA

Catalytic C-C bond cleavage of acetonitrile and C-Si bond formation have been attained in the photoreaction of MeCN with HSiEt₃ in the presence of CpFe(CO)₂Me to give Et₃SiCN and CH₄. The mechanism of the catalytic cycle has been proposed. Addition of aldehyde or ketone to the reaction mixture mentioned above containing Et₃SiCN afforded cyanohydrine silyl ether, where silylcyanation of aldehyde or ketone took place. CpFe(CO)(SiEt₃) is proposed to be a catalyst for C-C bond cleavage of MeCN and concomitant Si-C bond formation and also for Si-C bond cleavage in silylcyanation.

研究目的

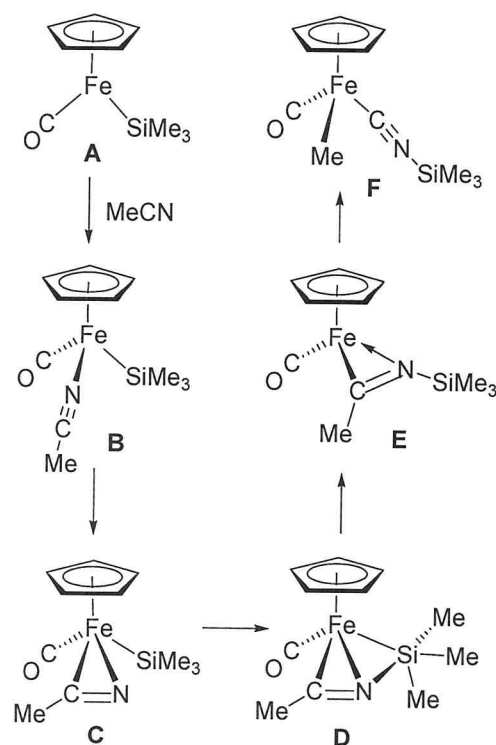
炭素-炭素結合は生体分子の基本骨格をなし、またポリエチレンなどの合成樹脂の基本となっている。従って、この炭素-炭素結合の生成および切断をいかに効率的に行なうかは、化学の最重要研究課題の1つと言える。しかし、炭素-炭素結合エネルギーはアルカンでは約 83 kcal/mol と強く、その切断は容易ではない。それゆえ生体はこの結合を基本骨格に選んだとも言える。炭素-炭素結合のなかでも、アセトニトリル, CH₃-CN, の C-C 結合は 133 kcal/mol であり、特に切断の難しい結合である。実際、アセトニトリルは種々の化合物を合成する際の溶媒として利用されており、また遷移金属錯体の弱い配位子として頻繁に使われている。これはアセトニトリルが容易には反応しないことに起因している。

我々は近年、このアセトニトリルの C-C 結合を鉄錯体が切断する反応を見出した。シリル基を配位子とする鉄錯体, CpFe(CO)₂SiMe₃, とジアミノ置換ホスファイト, P(NMeCH₂)₂(OMe), を含むアセトニトリル溶液に光照射を行なうと、Scheme 1 に示すメチル鉄錯体およびシアノ鉄錯体が生成した。ラベル実験などより、この反応において、アセトニトリルの C-C 結合が切断されていることが明らかとなった。また、出発鉄錯体のシリル基 (SiMe₃) をメチル基 (CH₃)、ゲルミル基 (GeMe₃)、スタニル基 (SnMe₃) に代えた錯体を調べたところ、これらの錯体では目的の結合切断反応は起こらないことがわかった。つまり、アセトニトリル C-C 結合切断反応にシリル基は必須の配位子であることが分かった。



Scheme 1 Photoreaction of CpFe(CO)₂SiMe₃ with P(NMeCH₂)₂(OMe)

次に、シリル基の役割を明らかにする目的で、理論計算 (DFT 計算) を行なった。その結果、この反応は Scheme 2 に示す経路で進行していることが示唆された。まず、 $\text{CpFe(CO)}_2\text{SiMe}_3$ の光照射によりカルボニル配位子 (CO) の1つが脱離して、反応活性な錯体 CpFe(CO)SiMe_3 (A) が生成する。この錯体にアセトニトリルが N 原子で配位して錯体 B が生成し、アセトニトリルが回転して CN 部分で π 配位する (錯体 C)。その後、鉄上のシリル基が窒素原子と相互作用をして (錯体 D は遷移状態)、シリル基の窒素原子への転位が完了してイミノ錯体 (E) となる。その後、窒素原子が鉄から脱離すると同時に C-C 結合が活性化され、メチルシリルイソニトリル錯体 (F) が生成する。この一連の反応は 15 kcal/mol のエネルギーで進行する。この反応で重要な部分はシリル基が鉄から窒素に転位するところで、鉄—ケイ素部分が $\text{Fe}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$ に大きく分極していることと、ケイ素が5配位の超原子価構造をとりやすいことがこの転位を容易にしていることも明らかにした。



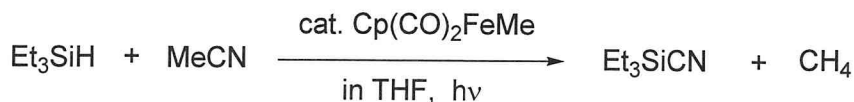
Scheme 2 Reaction sequences of acetonitrile C-C bond cleavage

これらの研究により、ケイ素配位子をもつ鉄錯体がアセトニトリルの C-C 結合を切断することが分かったが、この反応は化学量論反応である。つまり、1分子のアセトニトリルの C-C 結合を切断するのに1分子の鉄錯体が必要となる。もし鉄錯体が触媒として作用する系が構築できれば、少量の鉄錯体でアセトニトリルの C-C 結合が切断でき、実用的かつ有用な反応として利用できることになる。また、この反応でシリルイソシアニド (Me_3SiNC) が鉄から遊離するが、これはシリルシアニド (Me_3SiCN) へ容易に異性化することも明らかにしている。従って、この反応で生成するシリルシアニドを別の有機物に組み込むことができれば、安価で比較的安全なアセトニトリルを原料としてシアノ基を有機物に導入することができるようになるので、利用価値の高い反応になる。本研究では、有機ニトリルの触媒的炭素—炭素切断反応の開発と、シアノ基を有効利用する反応の開発を目指した。

研究経過

シリル鉄錯体とアセトニトリルから、C-C 結合切断を行なってシリルシアニドを生成する上記の反応を、触媒反応に展開するには、シリル基をいかにして鉄上に供給するかが問題となる。Si-H 結合は多くの遷移金属錯体について酸化的付加反応を起こしてシリルヒドリド錯体となることが知られている。そこで本研究でもこの反応の適応を検討するため、系中に HSiEt_3 を共存させて上記光反応を行なった。その結果、テトラヒドロフラン (THF) を反応溶媒として、基質 (MeCN および HSiEt_3) に対してモル数にして 2% の $\text{CpFe(CO)}_2\text{SiMe}_3$ を共存させて光照射を24時間行なったところ、予想したとおり Et_3SiCN が生成し、触媒サイクルが23回まわることが分かった。

次にこの触媒作用を示すより効率的な鉄錯体の探索を行なった。CpFe(CO)₂SiMe₃ のシリル基を Me, Cl, I, CH₂Ph, H に換えた錯体、また CpFe(CO)₂Me のシクロペンタジエニル基(C₅H₅) を C₅H₄Me, C₅HMe₄, C₅Me₅, C₅H₄(SiMe₃), C₅H₄{P(O)(OEt)₂}, C₉H₇ に換えた錯体をそれぞれ合成し、その触媒能を検討した。その結果 CpFe(CO)₂Me が最も触媒効率が高く、その場合には36回触媒サイクルが回ることが分かった。この触媒反応を Scheme 3 に示す。この反応ではメタンも生成することになり、実際メタンの生成も確認している。



Scheme 3 Photoreaction of Et₃SiH with MeCN catalyzed by CpFe(CO)₂Me

さらに効率的な触媒系を構築するために、種々の反応条件の検討を行なった。その結果、Et₃SiH と MeCN のモル比を 1 : 10 とし、CpFe(CO)₂Me 触媒を Et₃SiH に対してモル比で 0.3% 使用した場合に156回触媒サイクルが回ることを明らかにした。また、この C-C 結合切断触媒系はアセトニトリル以外の有機ニトリルについても適応可能であることが分かった。

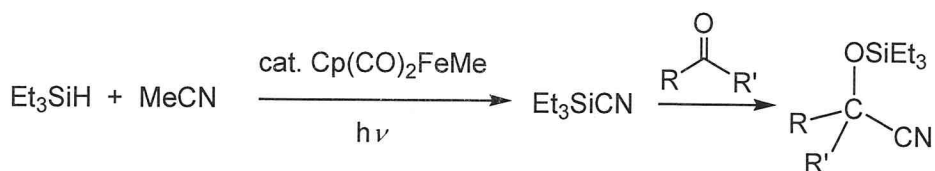
鉄触媒を用いてアセトニトリルを効率的にシリルシアニドに変換できる系の開発ができたので、次にこの反応で得られたシリルシアニドを有機物に導入する方法を検討した。シリルシアニドは、アルデヒドやケトンといった有機カルボニル化合物と反応して、カルボニル部分でシリルシアノ化反応が起こることが知られている。この反応は通常は非常に遅い反応であるが、触媒を用いることにより効率的に進行する。このようにシリルシアニドは有用なシアノ基(CN基)を有機物に導入する場合の良い原料であるが、問題はシリルシアニドを得るために、シアニ化水素やシアニ化ナトリウムといった有毒物質を使用することである。我々が開発した方法を用いると、アセトニトリルからシリルシアニドが得られる。そこで我々の系においてシリルシアニドを単離することなく、系中に有機カルボニル化合物を添加するだけでシリルシアノ化が進行すれば、非常に有用なシアノ基導入反応となる。この反応が上手く進行するかの成否は、系中に存在する鉄錯体が、シリルシアノ化反応の触媒としても働くかどうかである。

実際実験を行なった結果を Table 1 に示す。脂肪族および芳香族アルデヒド、α,β-不飽和アルデヒド、非環状および環状ケトン、α,β-, α,γ-, α,δ-ジケトンのいずれについてもシリルシアノ化反応が効率よく進行することが分かった。この反応を Scheme 4 に示す。

Table 1 Silylcyanation of aldehydes and ketones with Et₃SiCN^a

entry	substrate	time / h	product	yield / % ^b
1		3		88
2		90		95
3		18		93
4		24		51
5		168		69
6		4		85
7		96		90
8		96		20 56
9		96		19 59

^a Reaction conditions: triethylsilane (5.00 mmol), acetonitrile (50.00 mmol), Cp(CO)₂FeMe (0.20 mmol), aldehyde (4.00 mmol) or ketone (2.00 mmol), THF (0.70 mL), room temperature, ^b Isolated yield based on the substrate.



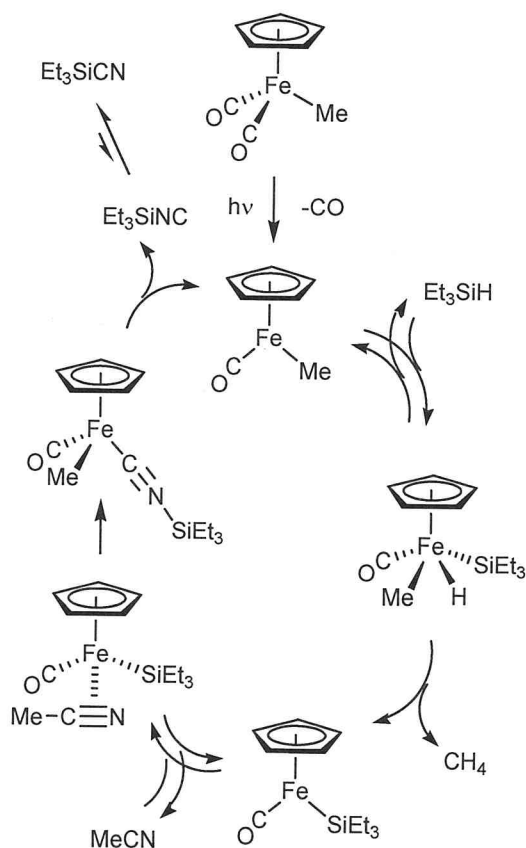
Scheme 4 Reaction Sequences of a CN group from MeCN to $\text{RR}'\text{C}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})$ through Et_3SiCN

考察

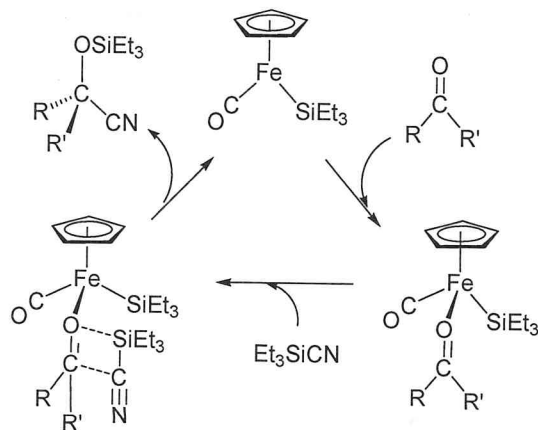
本研究により、鉄錯体を触媒として、アセトニトリルとシランからシリルシアニドを生成する反応を開発した。この反応にはアセトニトリルの C-C 結合切断反応、Si-C 結合生成反応が含まれる。またこの反応系にアルデヒドやケトンといった有機カルボニルを加えることにより、系中に存在する鉄錯体が触媒となり、カルボニルのシリルシアノ化反応が進行することも分かった。この反応には Si-C 結合切断反応が含まれる。つまり、系中に存在する鉄錯体は Si-C 結合の生成にも、また切断にも触媒作用を示すことが明らかとなった。

実験結果を基に、触媒サイクルを考えた。アセトニトリルとシランからシリルシアニドを生成する触媒サイクルを Scheme 5 に示す。CpFe(CO)₂Me の光照射によりまず 1 つのカルボニル配位子が脱離し、CpFe(CO)Me が生成する。これに Et_3SiH の Si-H 結合が酸化的付加して CpFe(CO)(SiEt₃)(H)(Me) が生成し、この錯体から CH₄ が還元的脱離して CpFe(CO)SiEt₃ が生じる。これに MeCN が反応して Scheme 2 に示した経路に従って CpFe(CO)Me(CNSiEt₃) が生成し、この錯体より CNSiEt₃ が脱離して NCSiEt₃ に異性化し、同時に CpFe(CO)Me が再生され触媒サイクルが完了する。

次に、シリルシアニドによるアルデヒドやケトンのシリルシアノ化反応の触媒サイクルについて考察した。この反応における鉄錯体触媒についてはいくつか候補が考えられるが、我々は CpFe(CO)SiEt₃ が有力であると考えている。実際、CpFe(CO)₂SiEt₃ を触媒として Et_3SiCN とアルデヒドを反応させてもシリルシアノ化反応は進行した。現在我々が考えている触媒サイクルを Scheme 6 に示す。CpFe(CO)(SiEt₃) にアルデヒドやケトンのカルボニル酸素が配位し、それによ



Scheme 5 Proposed catalytic cycle.



Scheme 6. Plausible catalytic cycle of silylcyanation

りカルボニル部分が活性化され、シリルシアニドの攻撃が受けやすくなったものと考えている。

この一連の研究を通して、シリル配位子をもつ鉄錯体が C-C 結合切断、Si-C 結合生成、そして Si-C 結合切断に触媒として臨機応変に機能することが示された。

研究発表

口頭発表

1. 中沢 浩; 「鉄上のシリル基がアセトニトリルの C-C 結合を切る」 第 54 回錯体化学討論会 (依頼講演) (熊本、2004)
2. 中沢 浩、鎌田幸司、板崎真澄; 「Catalytic Metathesis Reaction between H-Si and H₃C-CN Promoted by an Iron Complex」 第 51 回有機金属化学討論会 (東京、2004)
3. 板崎真澄、鎌田幸司、中沢 浩; 「鉄錯体触媒を用いるシリルシアニドの生成とその反応性」 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム (東京、2004)
4. 板崎真澄、中沢 浩; 「シアノシリル化反応における鉄錯体触媒上のシリル配位子の効果」 日本化学会第 85 春季年会 (横浜、2005)
5. 中沢 浩、板崎真澄、鎌田幸司; 「Catalytic Cycle Mechanism of Organonitrile C-C Bond Cleavage Promoted by an Iron Complex」 第 52 回有機金属化学討論会 (京都、2005)
6. 板崎真澄、岡本 淳、植田兼助、中沢 浩; 「Iron Complex Catalyst Which Introduces a Cyano Group in Acetonitrile into Carbonyl Compounds」 第 52 回有機金属化学討論会 (京都、2005)
7. 板崎真澄、植田兼助、中沢 浩; 「鉄錯体触媒を用いるカルボニル化合物へのシリルシアノ化反応とその中間錯体」 第 10 回ケイ素化学協会シンポジウム (広島、2005)
8. 中沢 浩、板崎真澄、鎌田幸司; 「Fe-Si 結合が誘起する有機ニトリルの C-C 結合切断反応」 第 32 回ヘテロ原子化学討論会 (つくば、2005)
9. Masumi Itazaki and Hiroshi Nakazawa; "Iron-catalyzed Silylcyanation with Aldehydes and Ketones of Silylcyanide Prepared from Hydrosilane and Acetonitrile", 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem 2005) (Honolulu, USA, 2005)
10. 板崎真澄、植田兼助、中沢 浩; 「シリルシアニド合成およびシリルシアノ化反応をおこなう多機能な鉄錯体触媒」 日本化学会第 86 春季年会 (船橋、2006)

誌上発表

1. Hiroshi Nakazawa, Takafumi Kawasaki, Katsuhiko Miyoshi, Cherumuttathu H. Suresh, and Nobuaki Koga; "C-C Bond Cleavage of Acetonitrile by a Carbonyl Iron Complex with a Silyl Ligand" *Organometallics*, **2004**, *23*, 117-126
2. Hiroshi Nakazawa, Masumi Itazaki, and Mari Owaribe; "Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylsilylisocyanide)iron(II) trifluoromethanesulfonate" *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1073-m1074