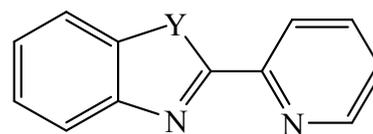


3P053

パラジウム(II)錯体による Heck 反応触媒サイクルへ及ぼす 配位子効果に関する理論的研究

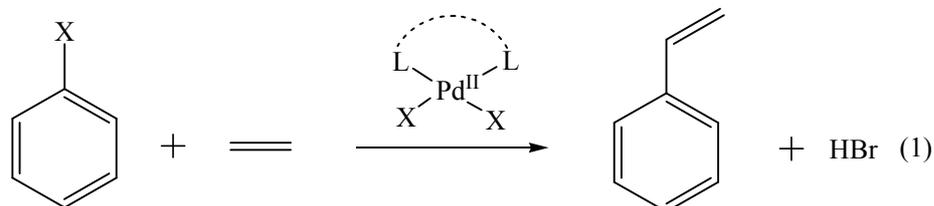
(山口大院理工) ○黒田隆明, 隅本倫徳, 堀憲次

【緒言】 Heck 反応は、有機合成の世界において C-C 結合生成の重要なツールとなる反応である。触媒としては、P, P 二座配位子を用いたパラジウム錯体などが広く用いられている。近年、Hayashi らは、この反応の金属触媒中の配位子としての 2-(2'-ピリジル)ベンゾアゾール配位子の合成に成功した(Scheme 1)^[1]。これらの配位子は、アゾール骨格とピリジン環由来の窒素原子により金属原子に配位することができる N, N-二座配位子である。アゾール骨格内のヘテロ原子 Y を変えることにより、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール骨格を持つことができ、ヘテロ原子の電子的な影響により金属原子への電子供与能に差が生じると考えられる。これらの配位子を用いたパラジウム錯体はオレフィンとハロアールのカップリング反応である Heck 反応に有効な触媒として用いられている。本研究では、Pd^{II}/Pd^{IV} 酸化還元系と予想されるこの触媒サイクルに対し、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて検討を行った。さらに、この触媒サイクルに対する配位子効果を確認するため、実験が報告されている配位子を用いた計算を同様にを行い、比較検討を行った。



Y = S, O, NH

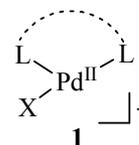
Scheme 1. アゾール配位子



Scheme 2. Heck 反応 (Pd^{II}/Pd^{IV})

【計算方法】 全ての安定構造、及び遷移状態構造は Gaussian03 プログラムを用いた B3LYP/LANL2DZ レベルにて最適化を行った。

【結果と考察】一般的に Heck 反応は、ハロアールの酸化的付加反応、オレフィンの Pd-aryl 結合への挿入反応、C^α-C^β 結合回転、β-水素脱離を経たスチレン脱離、ハロゲン化水素脱離、というステップで進行すると考えられている。しかし近年、酸化的付加反応に先立ってオレフィンのパラジウム配位が起こるといふ計算結果も報告されている^[2]。したがって、まず推定される活性種 **1** に対し、オレフィンが配位したものと、ハロアールが相互作用したものの安定構造のエネルギーを比較したところ、オレフィンが配位したもののほうが 8.1 kcal mol⁻¹ 安定であると計算された。この結果は、オレフィン配位が、酸化的付加に先立って起こるといふことを示唆している。



Scheme 3. 推定される活性種

反応の第一ステップは、パラジウム(II)へオレフィン **2** が配位し **3** を生成するもので、その後構造変化した **3'** を経て、ハロアリール **4** の酸化的付加反応が起こる機構について検討を行った。この反応に対し、配位子としてアゾール **a** を用いたエネルギー相関を Figure 1 に示した。Y = S の場合では 異性化の活性障壁は 17.7 kcal mol⁻¹、酸化的付加反応は 39.1 kcal mol⁻¹ と計算された。酸化的付加後の生成物は大きく不安定 (33.6 kcal mol⁻¹) となる結果となった。しかし、オレフィンの Pd-aryl 結合への挿入反応、C^α-C^β 結合回転、β-水素脱離反応を経て、生成物であるスチレン **7** が放出される反応の活性障壁は低く (0.1~13.6 kcal mol⁻¹)、また、生成物(**1a**, **7**, **9**) は 10 kcal mol⁻¹ 程度反応物(**3a**, **4**) に比べ安定であると計算された。したがって、この触媒サイクルの律速段階は、ハロアリールの酸化的付加反応と考えられる。

3a を用いた酸化的付加反応と、実験が報告されている P, P 二座配位子を持つ **3b** の反応と比較を行った。**3a** における Pd-C_{aryl}、X²-C_{aryl} の原子間距離は、それぞれ 2.358, 2.490 Å であるのに対し、**3b** では、2.229, 2.638 Å と計算された。活性障壁は、**3b** では 28.5 kcal mol⁻¹ と計算された。この値は、**3a** の相当する値より 10 kcal mol⁻¹ 程度低い。

配位子効果については、パラジウム-錯体間の結合エネルギー、配位子の電荷分布、分子構造、活性障壁の観点から、実験が報告されている配位子を用いた計算結果と詳細な比較検討を行った結果も発表する予定にしている。

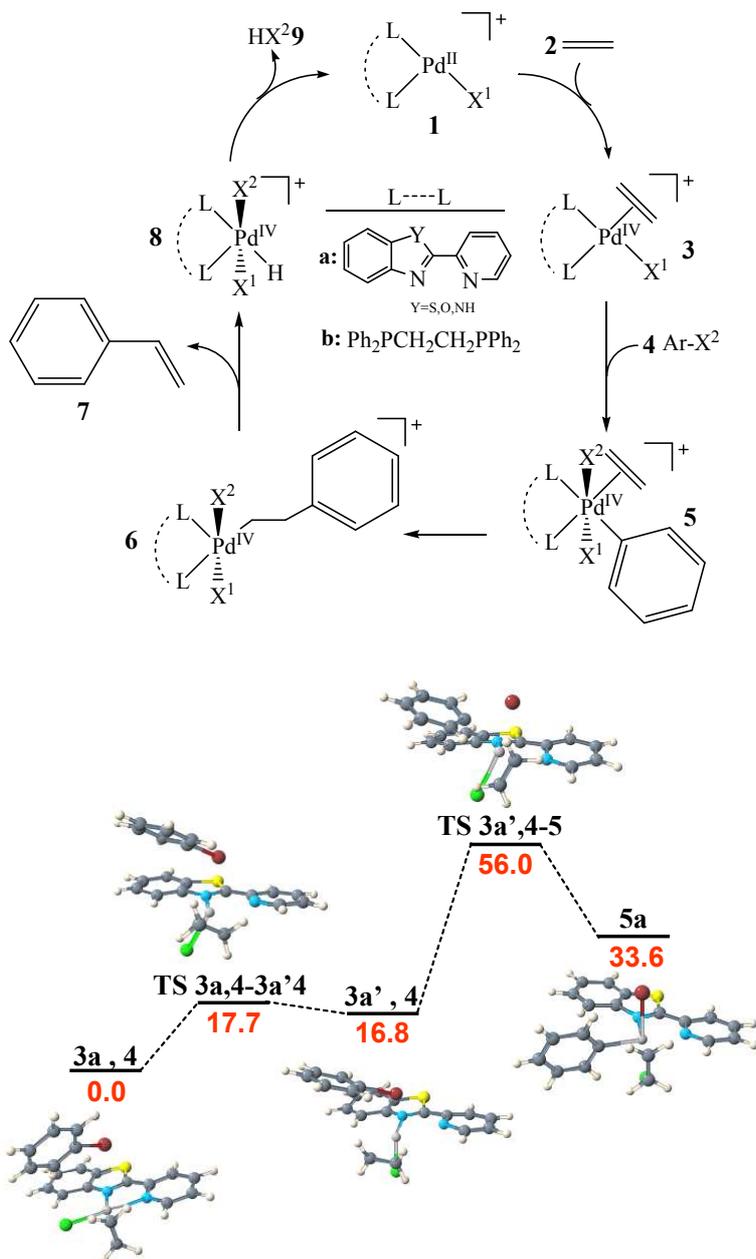


Figure 1. **5** 生成までのエネルギーダイアグラム

- [1] S. Haneda, C. Ueba, K. Eda, M. Hayashi, *Adv. Synth. Cata.*, **349**, 833 (2007)
 [2] A Sundermann, O Uzan, J M. J. Martin, *Chem. Eur. J.*, **7**, 1703 (2002)
 [3] B. L. Shaw, S. D. Perera, *Chem. Commun.*, 1863 (1998)