

ホスホールを含む新規カリックスフィリンパラジウム(II)錯体の 反応性と電子状態の理論的研究

(京大院工) ○越智紀章・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊茂好・俣野善博・今堀博

【緒言】

ポルフィリンのピロール(NC₄H₄)をチオフェン(SC₄H₄)やホスホール(PC₄H₄)などのヘテロ環化合物で置換したポルフィリン類似物(カリックスフィリン)は新しい光物性や配位能を示すことが期待され、配位化学や触媒化学、分子科学分野などで興味を持たれている。それらの1つとして、ホスホールを含むカリックスフィリンが最近、俣野らにより合成された¹。カリックスフィリンのPd錯体**1**はScheme

1のようにわずかな構造変化により2つの状態を取り得る柔軟な電子状態を持つことが期待されている。**1**は代表的な有機合成反応であるHeck反応を効率よく進行させること(Scheme 2)が報告され

ており、カリックスフィリンの特異な配位能がこの触媒活性に関係していると考えられている。本研究ではカリックスフィリン金属錯体への酸化付加反応について理論的研究を行い、反応経路及び反応におけるカリックスフィリンの役割を明らかにした。

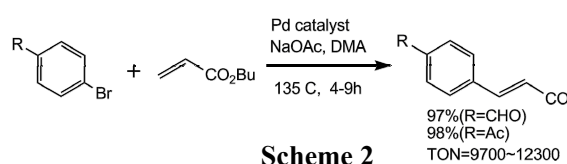
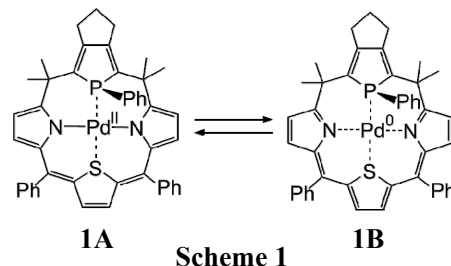
【計算方法】

計算にはすべてDFT(B3LYP)法を用いた。構造最適化には、Pd原子の3d電子までをStuttgart-DresdenのECPで置き換え、原子価電子を(311111/22111/411)で表したのを用い、その他の原子には6-31G(d)を用いた。NとBr原子にはdiffuse関数を加えた。エネルギー変化の評価にはPd原子の原子価電子を(311111/22111/411/11)で表し、その他の原子には6-311G(d)を用いた。NとBr原子にはdiffuse関数を加えた。エネルギー変化にはすべて零点エネルギー補正をおこなった。これらの計算はGaussian03でおこなった。

【結果と考察】

カリックスフィリン配位子が配位したPd錯体**1**はPd(0)錯体(Scheme 1 **1A**)とPd(II)錯体(**1B**)のどちらの状態であるか興味を持たれる。カリックスフィリン平面上に広がるd_{x₂-y₂}軌道のPopulationが小さく、その値は典型的なPd(II)錯体のそれとほぼ同じである。以上のことから**1**は**1A**、すなわちPd(II)錯体であることが明らかとなった。

一般に、Pd(II)錯体による酸化付加過程は進行しないとされるが、**1A**ではブロモベンゼン(PhBr)の酸化付加過程を含むHeck反応が進行する²。そこで、PhBrの**1A**への酸化付加過程について検討した。PhBrが**1A**に接近すると前駆体PCが形成される。その後、カリックスフィリン配位子平面から浮き出す方向に虚数振動をもつ遷移状態TS1を経て、中間体INTが生成する(Figure 1)。次に、C-Br σ結合を切断する遷移状態TS2を経て生成物PRDに至る。反応中におけるカリックスフィリン配位子の役割を検討するため、PC~TS2の分子軌道(MO) ψ_i を(eq 1)に示すようにカリックスフィリン、Pd原子とPhBrの3つのフラグメントMOで展開し、各フラグメントMOのPopulation ρ_i を計算した(Table 1)。その結果、PCではカリックスフィリンのLUMOのPopulationが大きく、-2 価の配位子としてPdに配位している、言い換えるとPdは+2 価である。LUMOの



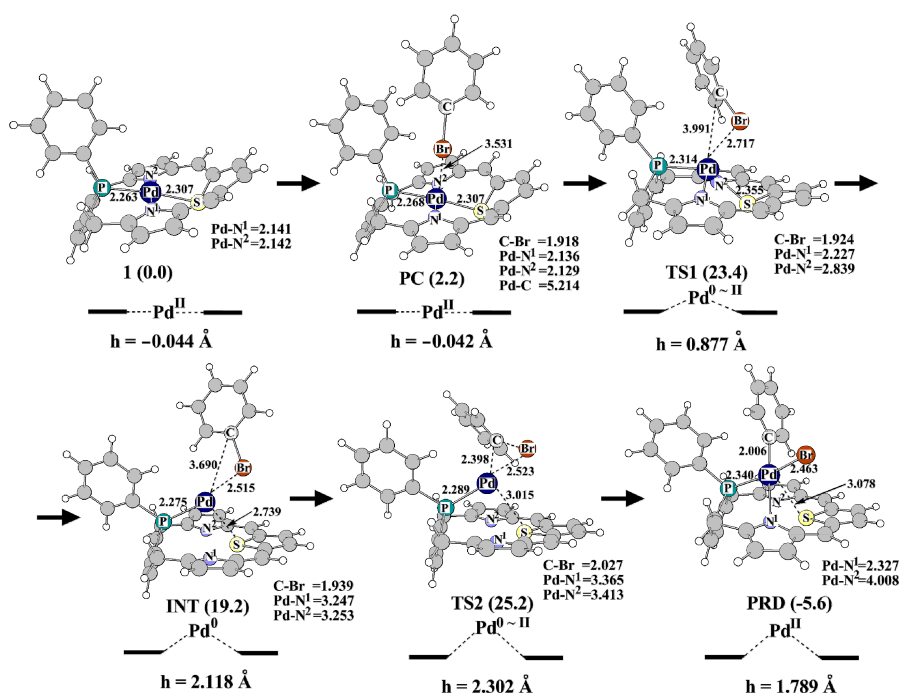


Figure 1. Geometry changes in oxidative addition with **1A**. The “h” indicates the distance between Pd and by S-N¹-N² plane. Energy are given in parentheses. (kcal/mol)

$$\psi_i(ABC) = \sum_m C_{im}^A \varphi_m(A) + \sum_n C_{in}^B \varphi_n(B) + \sum_l C_{il}^C \varphi_l(C) \quad (\text{eq 1})$$

$$\rho_i(A) = \sum_m \left[C_{mi}^A{}^2 + \sum_n C_{mi}^A C_{mn}^B S_{in}^{AB} + \sum_l C_{mi}^A C_{ml}^C S_{il}^{AC} \right] \quad (\text{eq 2})$$

Table 1. Mulliken like population^{a)} in oxidative addition with (A) calixphyrin and (B) porphyrin system.

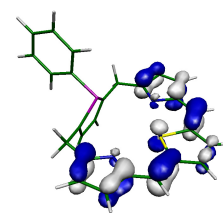
(A) Calixphyrin system		PC	TS1	INT	TS2
PhBr	HOMO	1.99	1.97	1.99	1.97
	(C-Br) σ^*	0.04	0.00	0.04	0.21

Calixphyrin	HOMO	1.47	1.90	2.00	2.00
	LUMO	1.50	0.78	0.12	0.08
(B) Porphyrin system		PC'	TS'		
PhBr	HOMO	1.99	1.90		
	(C-Br) σ^*	0.01	0.66		

Porphyrin ^{b)}	HOMO	2.00	2.00		
	LUMO	1.95	1.80		

^{a)} Population ρ of each fragment MO was calculated as eq 2.

^{b)} This LUMO corresponds to HOMO of porphyrin²⁻



LUMO

Figure 2. LUMO of calixphyrin

Population は反応の進行とともに小さくなり INT ではカリックスフィリン配位子は 0 価として Pd に配位している。これらの結果はカリックスフィリン配位子が反応中にアニオン性から中性の状態に変化することを示している。

PhBr の Pd(II)カリックスフィリン錯体 **1A** への反応と比較するため、ポルフィリン Pd(II)錯体への酸化付加反応を検討した。この場合には、Pd 原子がポルフィリン面から浮き上がることはなく、前駆体(PC')、C-Br σ 結合活性化の遷移状態(TS')を経て生成物に至る。反応は 74.1 kcal/mol もの吸熱反応であった。**1A** の場合と同様にポルフィリン、Pd と PhBr の 3 つのフラグメントに分け、Population を計算すると、反応が進行しても LUMO の値は大きく変化はせず、反応中に配位子の π 共役系に変化は生じない。これらの結果から、 π 共役が強いため、反応に伴い配位子の π 共役系が柔軟に変化することはない。以上から、**1A** による酸化付加反応はカリックスフィリン配位子が柔軟な骨格及び柔軟な π 共役系を持つため進行することが示された。

【文献】 1) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H. *Organometallics* **2006**, 25, 3105. 2) Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Imahori, H.; Ochi, N.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11760.