

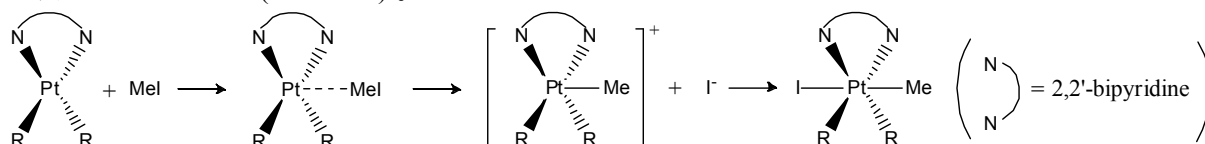
4P099

RISM-SCF 法に基づく金属錯体の反応における溶媒効果に関する理論的研究 - 白金(II)錯体の酸化的付加反応を例に -

(京大院工) ○早木 清吾、横川 大輔、佐藤 啓文、柳 茂好

【Introduction】

遷移金属錯体の触媒プロセスにおいて、酸化的付加反応は重要な過程である。これは協奏的に起こることが多いが、MeI の白金(II)錯体への付加反応のように溶液中で S_N2 型の機構を経て反応する例も知られている(Scheme 1)¹。



これまでの研究で、白金(II)錯体の S_N2 型の反応でアニオン種が解離するプロセスにおいて、溶媒が重要な役割を果たすことが明らかになった²。しかし、これまでの研究では R を Me 基に、2,2'-bipyridine (bpy) を NH_3 にモデル化した系を対象にしていたため、実在系の反応における溶媒効果は十分に検討されてこなかった。本研究では、溶媒分子を統計的に扱う RISM-SCF 法を適用し、実在系(R=Me, Ph)の反応における溶媒効果を検討した。¹H NMR で中間体が観測されている $PtMe_2bpy$ の CH_3CN 中における反応と、活性化自由エネルギーが測定されている $PtPh_2bpy$ の CH_3NO_2 、 CH_2Cl_2 中における反応について比較検討を行い、一般的な溶媒効果の解明を試みた。

【Computational details】

本研究では計算方法に密度汎関数法を用い、交換相関項は B3LYP 汎関数で近似した。基底関数については Pt と I の内殻の電子を LANL2DZ ECP で置き換え、価電子をそれぞれ(341/321/21)基底関数、(21/211/1)基底関数で記述した。C、N には 6-31G(d)基底関数を、H には 6-31G 基底関数を採用した。溶液中の計算には溶質の電荷の広がりを顕わに扱う RISM-SCF-SEDD 法³を用いた。以上の計算は GAMESS を用いて行った。

【Result and discussion】

(i) CH_3CN 中における $PtMe_2bpy$ への付加反応

気相中の結果及び、RISM-SCF 計算で得られた CH_3CN 中の結果を図 1 に示す。MeI は $PtMe_2bpy$ と前駆体 $PtMe_2bpy \cdots MeI$ (**2**)を形成し、 S_N2 反応に見られる TS_{23} を経て、Me 基が Pt に結合した中間体 $[PtMe_3bpy]I$ (**3**)を与える。I は Pt から解離した後(**4**)、白金錯体に配位し最終生成物 $PtMe_3bpyI$ (**5**)を与える。気相中では白金錯体と I は強いクーロン力で結び付けられており、**4** は大きなエネルギー障壁を成すが、 CH_3CN 中ではこれらが別々に溶媒和される方がエネルギー的に有利になり、解離は容易に進行する。

I の周辺における溶媒分子の Me 基の動径分布関数(RDF) を図 2 に示す。反応座標に沿った溶媒構造の変化を見ると、反応の進行に伴って 4Å 付近のピークは高くなり、**4** において I は CH_3CN と強く相互作用していることが分かる。このため、**4** は CH_3CN 中で安定化すると考えられる。これは、モデル配位子を用いた場合も同様である²。

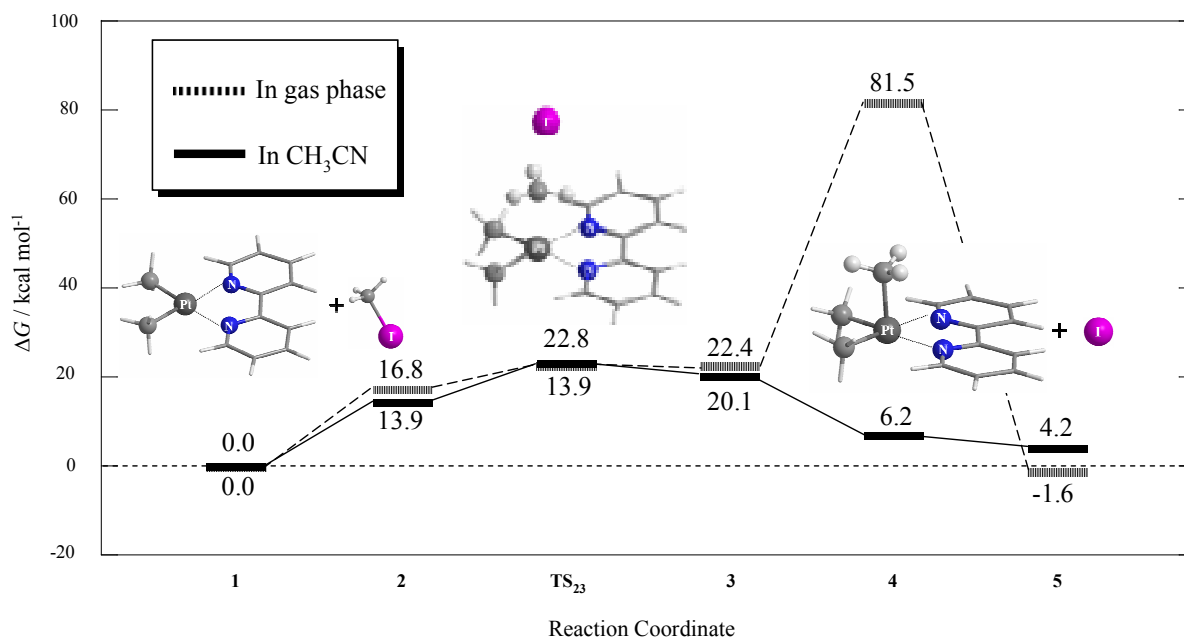


Figure 1. Free energy changes along reaction coordinate. The key structures are given.

(ii) CH_3NO_2 中における PtPh_2bpy への付加反応

気相中及び、 CH_3NO_2 中における MeI の PtPh_2bpy 錯体への付加反応に関する TS_{23} 付近のエネルギー曲線を図 3 に示す。この図から、気相中において TS_{23} は存在せず、 PtMe_2bpy 錯体の場合の中間体 **3** に相当する構造は安定に存在し得ないことが分かる。これは、Ph 基に由来する立体反発の為と考えられる。

一方、 CH_3NO_2 中では反応の進行に伴い溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ が解離する I を安定化させるように働く。これにより、エネルギー曲線には TS_{23} も現れる。遷移状態理論に基づいて本反応を検討するには、気相中の計算では不十分であり、溶媒効果を考慮する必要があると言える。

本要旨では極性の大きな溶媒を用いて議論したが、当日は極性の弱い CH_2Cl_2 を用いた結果についても示す予定である。

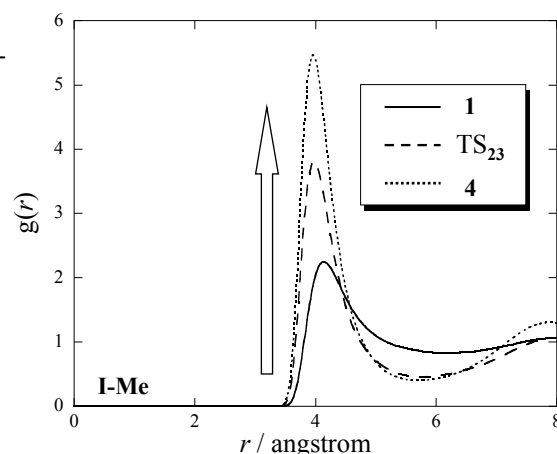


Figure 2. RDFs around I for **1**, TS_{23} , and **4**.

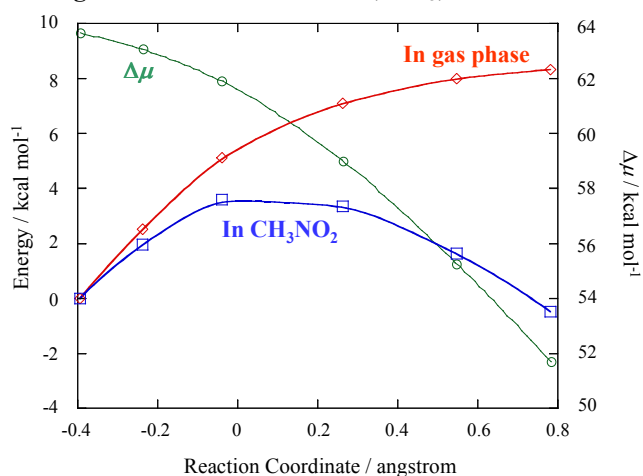


Figure 3. Energy curvature around TS_{23} .

【Reference】

- 1) Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, 97,1735.
- 2) Hayaki, S.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 458, 329.
- 3) Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 244504.