

## 電子的効果を再現する有効ポテンシャルの提案と複雑な反応の解析への応用

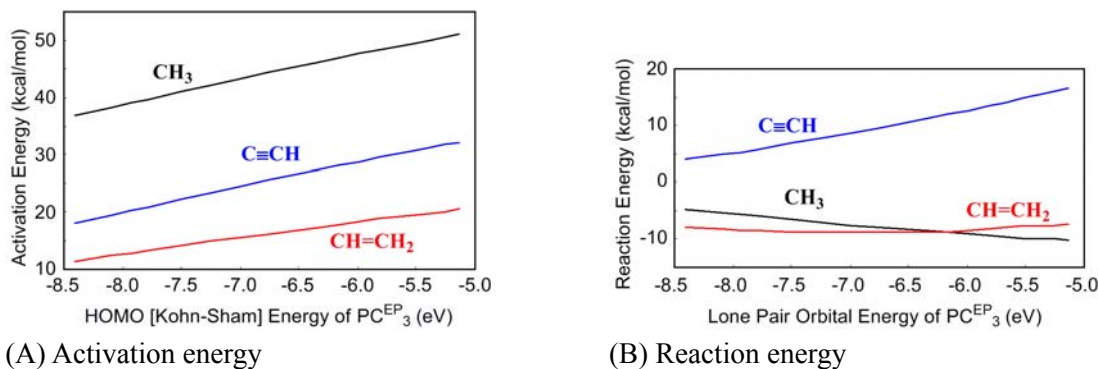
(京大院工) ○大西裕也・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊 茂好

**【緒言】** 様々な化学反応を統一的に理解するためには、電子状態に基づいた議論が必要となるが、遷移金属錯体による触媒反応のように電子状態が複雑に変化する化学反応に対しては、電子状態に基づいた理解はあまり進んでいない。その理由は、遷移金属錯体が中心金属と周辺の配位子からなる電子状態の複雑な複合系であるばかりでなく、配位子の立体的な効果も反応性や物性に影響を及ぼすため、一般則を見出すことが困難なためである。このような複雑な反応においては、電子的効果と立体的効果を分離したモデルを構築し解析することが有用である。我々は最近、有効ポテンシャルを用いることによって、配位子の電子的効果を再現する frontier orbital consistent quantum capping potential (FOC-QCP)法を開発し、嵩高い配位子を有する遷移金属錯体の高精度計算を行い、実験値と定量的に一致する結果を得た<sup>1</sup>。FOC-QCP法では、立体的な嵩高さを変化させることなく、配位子の電子的効果を連続的に変化させることができる点が特長である。本研究ではこの点に注目し、遷移金属錯体が関与する化学反応において、配位子の電子的性質が反応のエネルギー変化にどのように影響を及ぼすかを調べるために、FOC-QCP法を応用した。本研究では、 $d^{10}$  ビスホスフィン錯体  $M(R)_2(PR'_3)_2$  ( $M = Pt, Pd, Ni$ ,  $R = CH_3, CH=CH_2, C\equiv CH$ ,  $R' = C^{EP}$ )からの  $R-R$  の還元脱離反応(Scheme 1)を取り上げた。

**【方法】** DFT(B3PW91)法を用いて  $M(R)_2(PR'_3)_2$  錯体の構造最適化計算を行い、始原系、遷移状態、生成系の構造を求めた。これらの構造をもとに  $P-C^{EP}$  間距離を 1.856 Å に固定した  $M(R)_2(PC^{EP}_3)_2$  を作成し一点計算を行った。このとき  $C^{EP}$  は、C原子用の Christiansen らの ECP に

$$U_L(r) = -\frac{3}{r} \exp(-\zeta r^2) \quad [1]$$

式1の有効ポテンシャルを加え、価電子に Christiansen らの(4/4)基底を用いることにより1電子の擬炭素原子として表現される。本研究では、 $\zeta$ を1.2から2.0まで0.1ずつ変化させた。この $\zeta$ の変化に伴い、 $PC^{EP}_3$ のHOMOの軌道エネルギー( $\epsilon_{HOMO}(PC^{EP}_3)$ )は、-8.41から-5.13 eVまで連続的に変化する。これらの値は、現実に存在する  $PF_3$  から  $P^tBu_3$  までの値におよそ対応



**Figure 1.**  $PC^{EP}_3$  lone pair orbital (HOMO) energy vs. activation energy and reaction energy in the reductive elimination of  $R-R$  from  $Pt(R)_2(PC^{EP}_3)_2$  ( $R = CH_3, CH=CH_2, C\equiv CH$ ).

しており、現実には使用されている殆ど全てのホスフィン配位子をカバーしている。

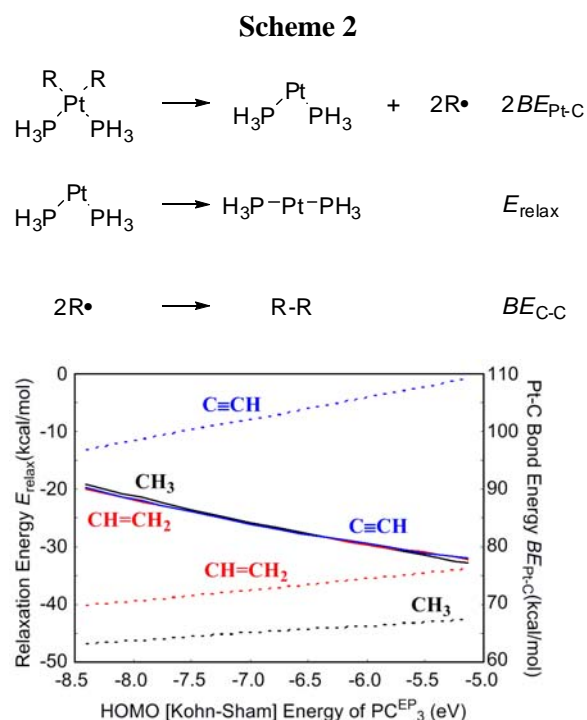
**【結果】**  $\text{Pt}(\text{R})_2(\text{PC}^{\text{EP}}_3)_2$  からの  $\text{R}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}$ ) の還元的脱離反応の活性化エネルギー ( $E_a$ ) と反応熱 ( $\Delta E$ ) が  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  によってどのように変化するかを Figure 1 に示した。Figure 1(A) より  $\text{C}\equiv\text{CH}$  と  $\text{CH}=\text{CH}_2$  では  $\text{CH}_3$  に比べて  $E_a$  が小さいことがわかる。これは、 $\text{C}\equiv\text{CH}$  や  $\text{CH}=\text{CH}_2$  では  $\text{C}-\text{C}$  結合生成の段階で共役系の  $\pi$  軌道が大きな軌道エネルギーの変化を伴わずに  $\text{C}-\text{C}$   $\sigma$  結合へと変化していくが、 $\text{CH}_3$  にはそのような軌道が存在しないためである。また、全ての基質 ( $\text{R}$ ) で、 $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高いほど  $E_a$  が大きくなる傾向が見られる。これは、後に見るように  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高いほど  $\text{Pt}-\text{C}$  間の結合エネルギーが強くなるためである。Figure 1(B) より  $\text{C}\equiv\text{CH}$  の還元的脱離は吸熱で  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高くなるに従い  $\Delta E$  は大きくなるが、 $\text{CH}=\text{CH}_2$  のそれは発熱で  $\Delta E$  は  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性を示さず、 $\text{CH}_3$  のそれは発熱で  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高くなるほど  $\Delta E$  が減少する (負に大きくなる)。このように、 $E_a$  とは異なり、 $\Delta E$  は基質によって異なる  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性を示す。 $\text{CH}_3$  の場合に見られた  $\Delta E$  の  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性は、Tatsumi ら<sup>2</sup> や Goddard ら<sup>3</sup> の先行研究と一致するが、 $\text{CH}=\text{CH}_2$  や  $\text{C}\equiv\text{CH}$  の場合は、彼らが導いた結論とは異なった傾向を示した。 $\Delta E$  を Scheme 2 で定義される  $\text{Pt}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)_2$  部分の構造緩和エネルギー ( $E_{\text{relax}}$ ) と  $\text{Pt}-\text{C}$  間、 $\text{C}-\text{C}$  間の結合エネルギー ( $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$ ,  $BE_{\text{C}-\text{C}}$ ) を用いて近似的に表すと

$$\Delta E \approx E_{\text{relax}} + BE_{\text{C}-\text{C}} - 2BE_{\text{Pt}-\text{C}} \quad [2]$$

となる。 $BE_{\text{C}-\text{C}}$  は基質のみに依存するから、 $\Delta E$  の  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性の要因は  $E_{\text{relax}}$  と  $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  にある。Figure 2 より、実線で示された  $E_{\text{relax}}$  は  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高いほど負に大きくなる一方で、 $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  は  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高いほど正に大きくなる傾向が見てとれる。 $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  の  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性は、基質によって大きさが異なり、Figure 2 の破線の傾きは  $\text{C}\equiv\text{CH} > \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3$  となっている。このため  $\text{C}\equiv\text{CH}$  では  $E_{\text{relax}}$  よりも  $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  の寄与が支配的になり、 $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高くなるにつれて  $\Delta E$  が大きくなる。 $\text{CH}=\text{CH}_2$  では、 $E_{\text{relax}}$  と  $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  の寄与が相殺するために、 $\Delta E$  に  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性が殆ど見られず、 $\text{CH}_3$  では  $E_{\text{relax}}$  が支配的になるため、 $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  が高いほど  $\Delta E$  が小さくなる。遷移状態では、 $\text{Pt}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)_2$  部分の構造緩和は殆ど起こらないため、 $E_a$  への寄与は  $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  が支配的となり、Figure 1(A) のような  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性が見られる。

Ni や Pd 錯体の結果と比較した金属原子による違い、および  $E_{\text{relax}}$  や  $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  の  $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)$  依存性に関する更に詳細な議論は当日発表を行う。

**【文献】** (1) Ohnishi, Y.-y.; Nakao, Y.; Sato, H.; Shigeyoshi, S. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1946-1955. (2) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857-1867. (3) Low, J. J.; Goddard, W. A. III. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115-6128.



**Figure 2.**  $\text{PC}^{\text{EP}}_3$  lone pair orbital (HOMO) energy dependence of relaxation energy  $E_{\text{relax}}$  of  $\text{Pt}(\text{PC}^{\text{EP}}_3)_2$  (solid line) and  $\text{Pt}-\text{C}$  bond energy  $BE_{\text{Pt}-\text{C}}$  (dashed line) in the reductive elimination of  $\text{R}-\text{R}$  from  $\text{Pt}(\text{R})_2(\text{PC}^{\text{EP}}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}$ ).