

多孔性結晶 (MMF) 中の光活性化Pd種によるオレフィン移動反応の理論的研究

¹総研大, ²分子研, ³東大院理, ⁴京大ESICB

○白男川貴史^{1,2}, 米澤拓孝³, 田代省平³, 江原正博^{1,2,4}, 塩谷光彦³

Theoretical study on the olefin migration reaction by the photo-activated Pd species in Metal-Macrocycle Framework (MMF)

○Takafumi Shiraogawa^{1,2}, Hiroataka Yonezawa³, Shohei Tashiro³, Masahiro Ehara^{1,2,4}, Mitsuhiko Shionoya³

¹ Department of Structural Molecular Science, SOKENDAI, Japan

² Research Center for Computational Science, Institute for Molecular Science, Japan

³ Department of Chemistry, The University of Tokyo, Japan

⁴ Element Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 Enzymes show high catalytic activity and reaction selectivity because the substrate is spatially controlled by the reaction space. Based on this viewpoint, porous crystals with various reaction spaces have attracted much attention. Recently, a porous crystal, metal-macrocycle framework (MMF) with ten different recognition pockets on the pore surface was developed. This MMF catalyzes an olefin migration reaction by photo-irradiation. In this study, the formation of the Pd active species and the olefin migration reaction in this MMF have been investigated by the theoretical calculations and the experiments. The complete-active-space second-order perturbation theory (MS-CASPT2) calculations and the single crystal X-ray diffraction analysis revealed that the Pd-Cl bond activation occurs by the photo-irradiation and the Pd active site is generated. Furthermore, the catalytic reaction mechanism of the Pd species has been proposed using the density functional theory (DFT) calculations and the isotope labeling experiments.

【序】 酵素が高い触媒活性と反応選択性を示すのは、反応空間が基質の空間的制御を行うことによる。この点に着目し、多様な反応性をもつ多孔性結晶が開発されてきた。しかし、多孔性結晶の空間特性を用いて反応を制御した例は少ない。最近、細孔表面に十種類の認識ポケットをもつ多孔性結晶 Metal-Macrocycle Framework (MMF)が開発された(Fig. 1)[1]。また、このMMF中で光照射によって選択的にオレフィン移動反応(Fig. 2)が進行することが見出された。本研究では、この選択的光反応のメカニズムを理論計算と実験により研究した。まず、光照射によるPd活性種の生成機構を多配置摂動理論(MS-CASPT2)と単結晶 X線構造解析か

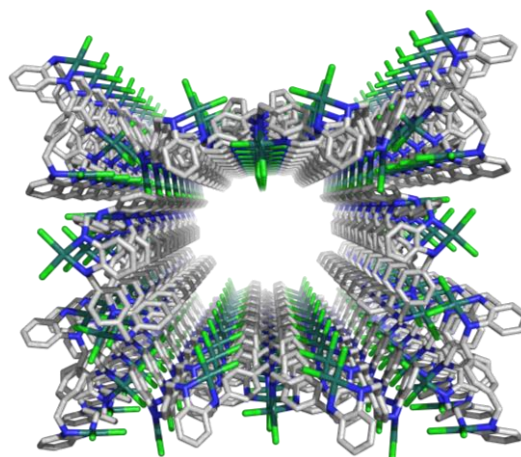


Fig. 1. MMF crystal structure.

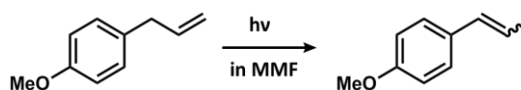


Fig. 2. Olefin migration reaction in MMF.

ら調べた。さらに、Pd 活性種による触媒反応について密度汎関数法(DFT)と重水素実験を用いて検討し、反応機構を提案した。

【方法】 MMF のモデル系の基底状態の構造最適化には B3LYP 汎関数を用いた。溶媒効果は solvation model density (SMD) で記述し、溶媒としてアセトニトリルを用いた。基底関数として Pd 原子には内殻の相対論的效果を考慮した LANL2DZ を用いた。H, C, N, Cl 原子には 6-31G(d) を用いた。MS-CASPT2 法を用いてモデル系の Pd-Cl 結合解離のポテンシャルエネルギー曲線を計算した。活性空間には Pd の 4d, 5s 軌道と Cl の価電子軌道を含む 10 電子 9 軌道を用いた。反応機構解析の DFT 計算は、MMF のモデル系の基底状態の構造最適化と同じ方法で行った。

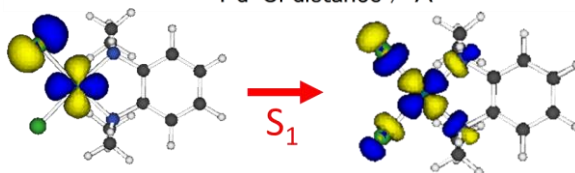
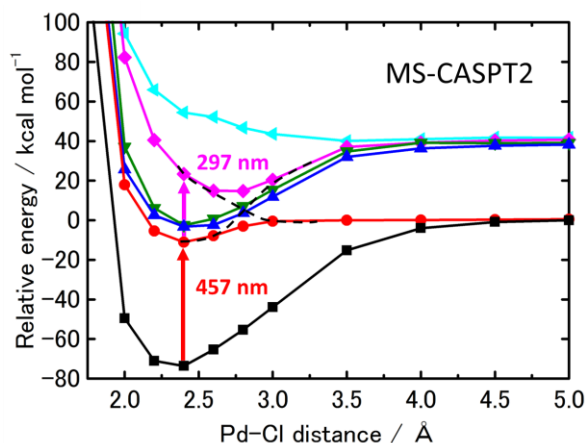


Fig. 3. Potential energy curves of the valence states of the MMF model system and the transition character of the first singlet excited state.

【結果・考察】 MS-CASPT2 計算によるポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 3 に示す。実験では、300, 400 nm 付近に強い吸収が観測されるが、理論計算からこれらは S_1 及び S_4 への励起であり、光励起によって解離が進行することが示された。解離型の S_4 に励起した場合は、 S_1 との avoided crossing 領域 (2.5-3.0 Å) において非断熱遷移が起こり、Pd-Cl 結合活性化につながる。また、単結晶 X 線構造解析では、光照射によって Cl の電子密度が減少しており、Pd 活性サイトが生成することが支持された。さらに、Pd-Cl 結合はアセトニトリル中ではヘテロリティックに開裂することが示唆された。

MMF 中のオレフィン移動反応について、重水素実験から 1,2-水素移動と 1,3-水素移動が起こることが示された。DFT 計算を用いていくつかの反応経路を検討し、Fig. 4 に示す反応機構を提案した。すなわち、Pd-H 種でアルキル基の付加および β 脱離が起こる。当日は、提案された他の反応機構についても議論する。

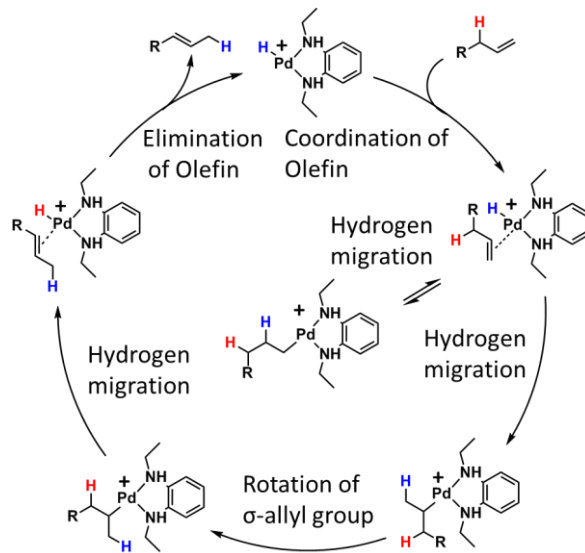


Fig. 4. Proposed mechanism of olefin migration reaction in MMF.

【参考文献】

[1] S. Tashiro, R. Kubota, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2461 (2012).