

Pd(0)錯体触媒によるアリインの カルボスタニレーションに関する理論的研究 —アピカルサイトは触媒反応にとって本当に重要か？—

(京大福井セ) 松原世明

多くの理論解析の結果、H-H や C-H といった結合の d^{10} 電子状態を持つ $(PR_3)_2Pd(0)$ 錯体への酸化的付加反応は、エカトリアル平面で起こることが良く知られている。これは、結合解裂に必要な電荷移動相互作用がエカトリアル平面で起こるためである。したがって、アピカルサイトの重要性についてはこれまで知られていなかった。最近著者は、極度に分極した Sn-C 結合の解裂・生成反応ではアピカルサイトがエネルギー障壁を低くする重要な役割を果たし、反応は従来の反応機構とは全く異なる新規反応機構で進行することを理論的に明らかにした。[1-3] 本研究では、素反応同様、触媒反応においてもアピカルサイトが律速過程のエネルギー障壁を低くする重要な役割を果たすことを密度汎関数法(B3LYP)により理論的に明らかにした。[4]

実験的に新たに見い出されたイミノホスフィン Pd(0)錯体によるアリインのカルボスタニレーションの触媒反応サイクルは、図1のように提案されている。最初に Pd 錯体と相互作用する反応基質がアリインかアルキニルスタナンかに依って、サイクル A およびサイクル B の二つの反応サイクルが考えられる。本研究では、全体の反応エネルギー面がより低かったサイクル B について焦点を当てて議論を行う。アリインおよびアルキニルスタナンのモデル分子としてベンザインおよび $SnH_3C \equiv CH$ をそれぞれ用いた。

サイクル B では図2に示したように、まずベンザインが Pd(0)錯体と相互作用し、p 錯体 4 を生成する。次にアルキニルスタナンが 4 と反応するが、二つの反応経路 b および c が存在することが分かった。 d^{10} 電子状態を持つ中間体 4 のエカトリアル平面はふさがれており、従来の機構では配位子が解離するなどして活性サイトを用意する必要があるが、アピカルサイトをうまく利用して反応は進行することが本研究で新たに明らかになった。

アピカルサイトは律速過程のエネルギー障壁を下げる

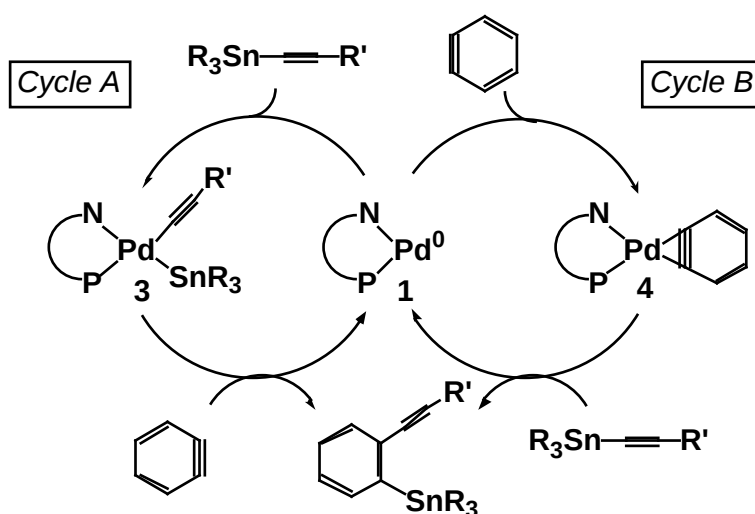


図1. 提案されたイミノホスフィン Pd(0)錯体によるアリインのカルボスタニレーション触媒反応サイクル

重要な役割を果たしている。経路 b では、アルキニルスタナンの Sn-C σ 結合は Pd に直接酸化付加することなく、ヘテロリテックに解裂して正電荷をもつ Sn はベンザイン炭素に引きとられる。C-C σ 結合の場合はこの反応経路は存在しない。一方、経路 c では、Sn-C σ 結合は Pd に直接酸化付加し、遷移状態 TS5 を経由して反応は進行する。アピカルサイトの役割と Sn-C σ 結合の解裂機構の詳細は当日議論する。図 2 に示すように、反応のエネルギー面は経路 b の方が経路 c よりもエネルギー的に安定である。この傾向は錯体の中心金属が同族の Ni の場合も同じであるが、Pt の場合は金属の個性を反映して経路 c の方が経路 b よりもエネルギー的に安定であることが分かった。

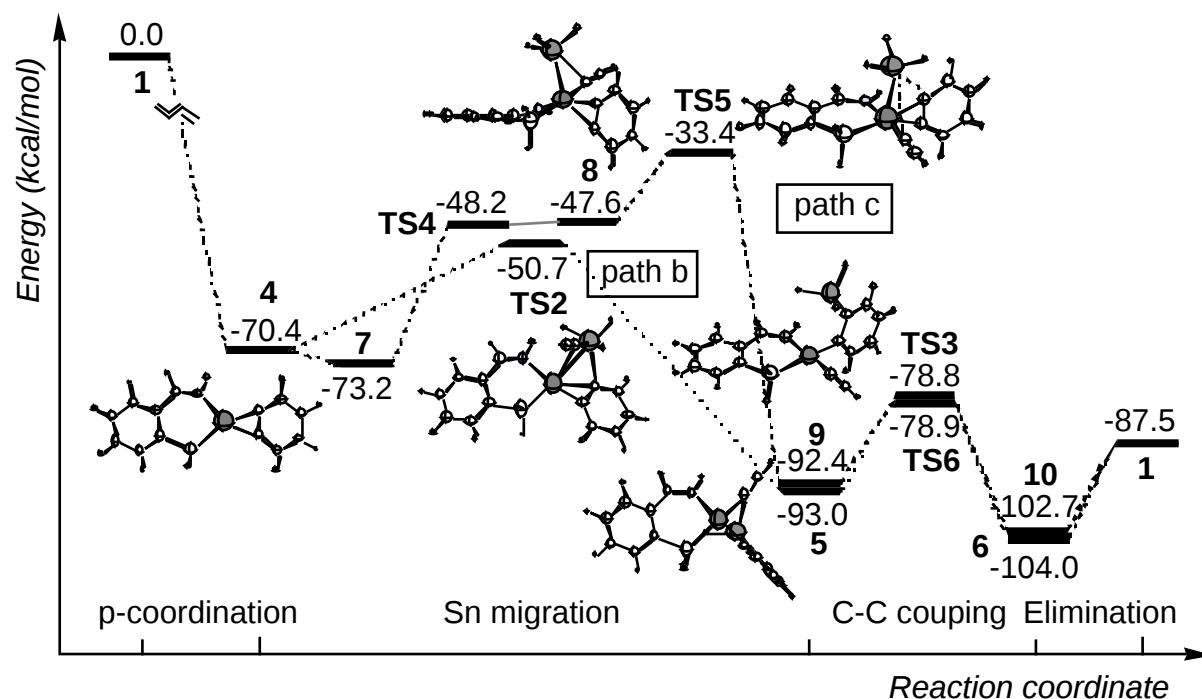


図 2. イミノホスフィン Pd(0)錯体によるベンザインのカルボスタニレーション触媒反応の反応エネルギー面と主要中間体と遷移状態の最適化構造

【参考文献】

- (1) "Importance of the Apical Site of the $(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}$ Complex on the Elementary Reactions. A Density Functional Study"
T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **21**, 2662-2673 (2002).
- (2) "Density Functional Study on the Mechanism of the C-X (X=Sn, Ge, Si, C, H) σ bonds Oxidative Addition of $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (R=SnH₃, GeH₃, SiH₃, CH₃, H) to the $(\text{PH}_3)_2\text{M}$ (M=Ni, Pd, Pt) Complexes. Does the Substrate Approach the Metal in a Parallel or Perpendicular Manner?"
T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **21**, 4482-4489 (2002).
- (3) "Density Functional Study on the Mechanism of the Oxidative Addition of the Highly Polarized Sn-C σ -Bond to the $(\text{LH}_3)(\text{L}'\text{H}_3)\text{Pd}$ and $(\text{LH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{LH}_2)\text{Pd}$ (L, L'=N, P, As, Sb) Complexes"
T. Matsubara, *Organometallics*, submitted for publication.
- (4) "Density Functional Study on the Carbostannylation of Aryne by the Palladium(0)-Iminophosphine Catalyst. Does the Apical Site Really Contribute to the Catalytic Reaction?"
T. Matsubara, *Organometallics*, submitted for publication.