

Title	遷移金属錯体の構造探索
Author(s)	脇岡, 正幸
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2014), 2013: 34-35
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186400
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

遷移金属錯体の構造探索

Investigation into the structures of organometallic compounds
 元素科学国際研究センター 遷移金属錯体化学 脇岡正幸

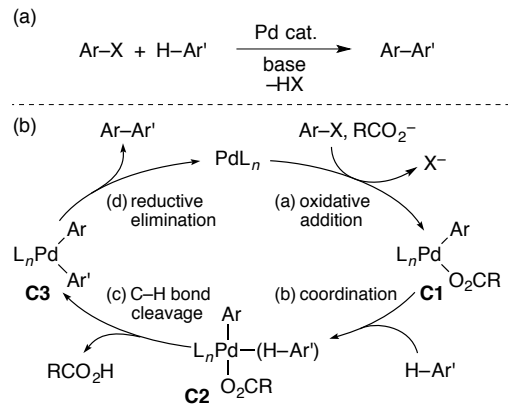
背景と目的

パラジウム触媒によるヘテロアレーン類とハロゲン化アールの脱ハロゲン化水素型のカップリング(直接的アール化)は、有機金属反応剤を必要としない原子効率に優れたクロスカップリング反応として注目を集めている(Scheme 1a)。最近では、有機薄膜太陽電池などへの応用が期待されているπ共役系高分子の合成にも応用され、我々のグループを含めて活発に検討されている。今後、活性と汎用性に優れた重合触媒を開発するためには、直接的アール化の反応機構に基づき、直接的アール化反応に対するヘテロアレーン類の反応性を支配する因子を知ることが重要である。

直接的アール化反応は、クロスカップリング反応と類似の触媒サイクルにより進行するものと考えられて

いる(Scheme 1b)。クロスカップリング反応との違いはアール錯体 **C1** からジアール錯体 **C3** が生成する過程にある(step b-c)。この過程について DFT 計算を用いた詳細な研究が行われ、アールカルボキシレート錯体 [PdAr(O₂CR-κ²O)L] を中間体とする concerted metalation-deprotonation (CMD) 機構によりアレーンの C-H 結合切断が起こり、ジアール錯体が生成する過程が提唱された。しかし、アレーンの C-H 結合切断に対して十分な反応性を示すアール錯体 **C1** は合成されていなかった。そこで本研究では、直接的アール化の反応機構に関する情報の収集を目的として、C-H 結合切断に対して活性を示すアール錯体の開発を行うとともに、開発したアール錯体とヘテロアレーン類との反応について速度論的手法ならびに DFT 計算を用いて解析した。

Scheme 1



結果と考察

種々検討の結果、アセテート架橋の二核あるいは四核錯体 [PdAr(μ-O₂CMe)(PPh₃)_n] (**C4**) が 2-メチルチオフェン **1** と容易に反応し、対応する直接的アール化生成物 **2** をほぼ定量的に与えることを見出した(Scheme 2)。この反応では、錯体 **C4** の半量が **2** とパラジウム黒に変わり、残りの半量がビスホスフィン錯体 **C5** に変換される。また、溶液 IR スペクトルと反応速度の解析結果から、多核錯体 **C4** は溶液中で単核錯体 [PdAr(O₂CMe-κ²O)(PPh₃)] (**C1**) との平衡にあり、**C1** が真の活性種として **1** と反応することが明らかとなった。

錯体 **C4a-c** は、Chart 1 に示す種々のヘテロアレーン類と反応して対応する直接アール化生成物を生成した。括弧内に、競争反応(1,4-ジオキ

Scheme 2

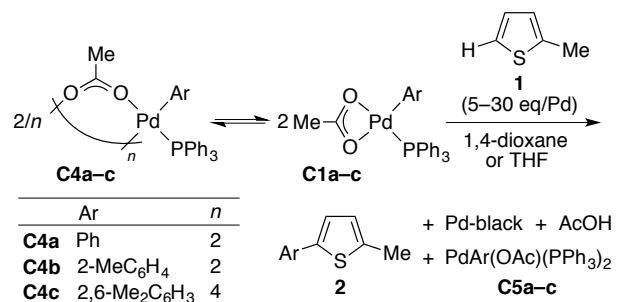
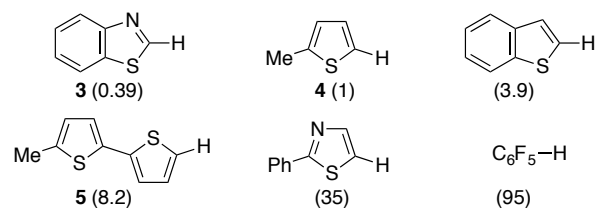


Chart 1



サン, 90 °C)により求めたフェニル錯体 **C6a** に対する相対反応性比を示す。ビチオフェン **5** は、構造的類似性が高いにも関わらず、モノチオフェン **1** に比べてかなり高い反応性(8.2 倍)を示した。また、ベンズチアゾール **3** ($pK_a = 27$)は、チオフェン **1** ($pK_a = 42$)よりもはるかに酸性度が高いにも関わらず、かなり反応性が低いことが分かった。そこで次に、これらの理由についてモデル錯体 $[\text{PdPh}(\text{O}_2\text{CR}-\kappa^2\text{O})(\text{PH}_3)]$ (**C1d**)を用いて DFT 計算による解析を行った。

Figure 1 に **1** の反応座標を示す。反応は、**1** の配位、CMD 機構による C-H 結合切断、ジアリアル錯体 **C3d** からの還元的脱離の三つの素反応により構成され、還元的脱離の遷移状態(**TS_{RE}**)がエネルギー的に最も高かった。すなわち還元的脱離が直接的アリール化反応の律速段階である。この結果は、**1** の重水素化ラベル実験の結果($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.0$)とも一致した。ビチオフェン **5** も同様の経路で反応し、**1** の反応に比べて還元的脱離の遷移状態が少し低いことが分かった。

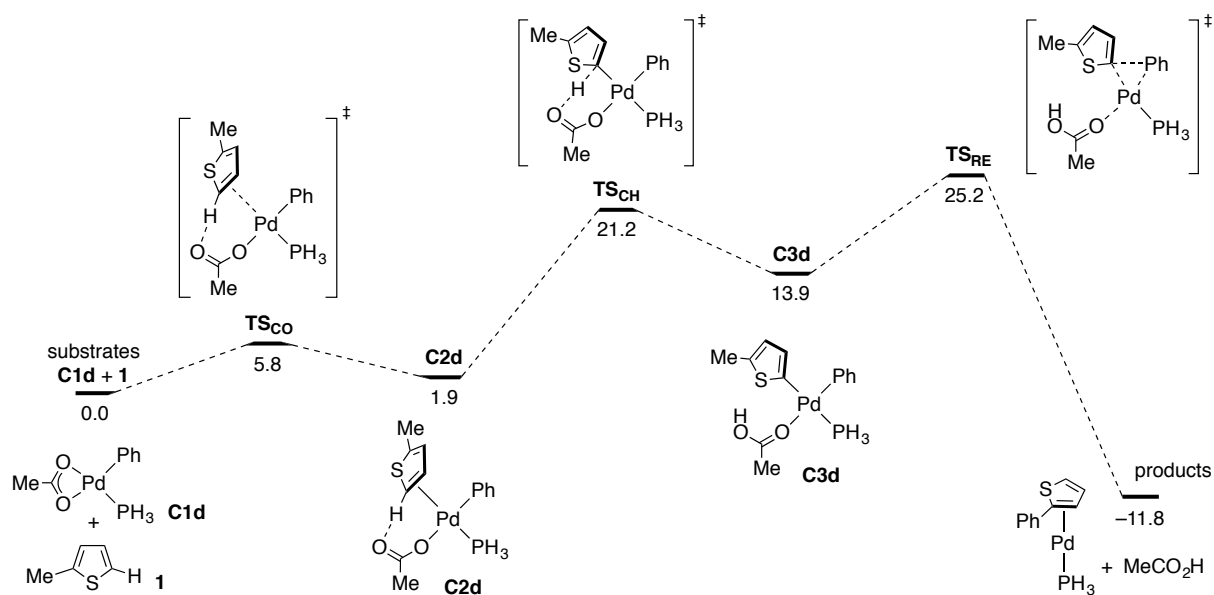


Figure 1. Energy change (ΔG , kcal/mol) in direct arylation of 2-methylthiophene (**1**) with $[\text{PdPh}(\text{O}_2\text{CMe}-\kappa^2\text{O})(\text{PH}_3)]$ (**C1d**) estimated by DFT calculations.

一方、ベンズチアゾール **3** と **C1d** との反応では、右の図のように **3** が窒素原子によりパラジウムに配位するため C-H 結合切断の前駆錯体となる配位錯体が顕著に安定化し ($\Delta G = -5.0$ kcal/mol)、この安定化エネルギーが律速段階である C-H 結合切断 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.3$) の活性化エネルギーに加算されるため ($\Delta G^\ddagger = 23.8 + 5.0 = 28.8$ kcal/mol)、反応が遅くなることが分かった。実際、**C1c** と **3** の配位錯体 (**C2c'**) が結晶として単離された (Figure 2)。

従来、直接的アリール化反応に対するアレーン類の反応性は C-H 結合切断過程のみを考慮に入れて議論されることが多かった。これに対し本研究の結果は、直接的アリール化が多段階反応であり、素反応の各段階が複雑に絡み合っアレーン類の反応性が変化していることを示している。

参考論文

- (1) Wakioka, M.; Nakamura, Y.; Hihara, Y.; Ozawa, F.; Sakaki, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 4423.
- (2) 脇岡正幸、小澤文幸 *OM News* **2013**, 66.

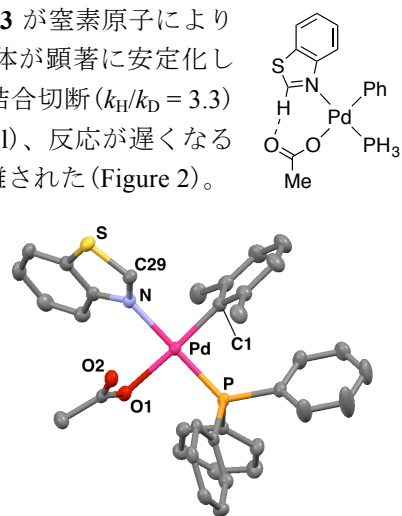


Figure 2. ORTEP drawing of **C2c'** with 50% probability ellipsoids.