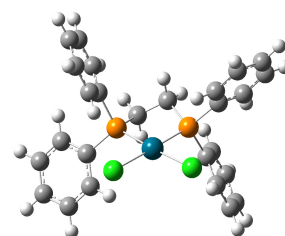


1. 緒言

Heck 反応^[1]は、Pd 錯体を触媒としてハロゲン化アリールまたはビニルを末端オレフィンとクロスカップリングさせることにより置換オレフィンを生成する反応であり、これまでも実験及び計算化学分野^[2]において活発に研究されている。Pd(0) 錯体を用いた系の反応メカニズムは、一般的に Scheme 1 で示したように進行すると言われている。また、Heck 反応には PdCl₂L₂ などに代表されるような Pd(II) 錯体も用いられる。四配位錯体の PdCl₂L₂ を触媒として用いた場合、Cl⁻ が 1 つ脱離したカチオン錯体 PdClL₂⁺ が活性種となって反応が進行することがこれまでの実験及び計算化学によって報告されている。しかしながら、Cl⁻ 脱離は解離エネルギーが大きく、これまで報告されている活性種での反応進行は困難であると考えられる。そこで本研究では、二座のキレートホスフィン配位子を持つ PdCl₂(dppe) 錯体 **1** (dppe = PPh₂CH₂CH₂Ph₂P, Scheme 2) を系に含んだ Heck 反応について、密度汎関数理論 (DFT) 計算を

行い、活性種の探索を中心とした反応機構の詳細な検討を行った。なお、反応基質にはエチレン (C₂H₄) とブロモベンゼン (PhBr) を用いた。



Scheme 2.

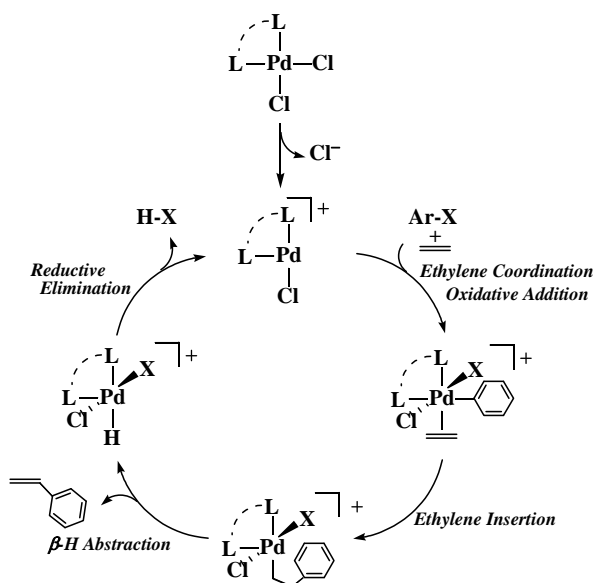
2. 計算方法

計算は、Gaussian 03 プログラムを使用した。構造最適化及びエネルギー変化は、DFT/B3PW91 法を用いた。遷移状態構造は、振動解析によって虚の振動数を有する基準振動がただ一つ存在することを確認した。構造最適化及びエネルギー計算では、Pd の内殻電子を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル (ECP) で置き換え、原子価軌道には split valence 型基底関数 (541/541/211/1)^[3]を用いた。また、他の原子には 6-31G(d) を使い、Cl には diffuse 関数を加えた。溶媒効果計算は、PCM 法を用いて行い、溶媒にはトルエンを使用した。

3. 結果と考察

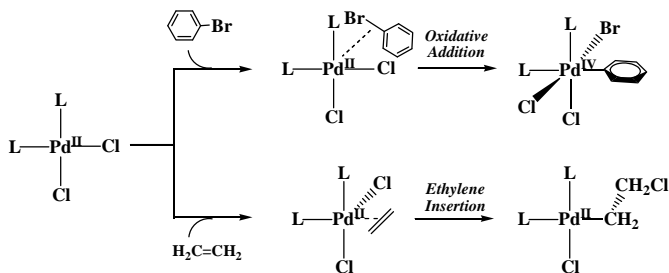
Heck 反応は、錯体 **1** から Cl⁻ が脱離し、生成したカチオン錯体が活性種となることで、ハロアリのルの酸化的付加反応、オレフィンの挿入反応、β-水素脱離を経たスチレン脱離、ハロゲン化水素脱離というステップで進行すると考えられている。活性種とされるカチオン錯体が生成するためには Cl⁻ 脱離が起こらなければならない。しかしながら、Cl⁻ の解離エネルギーは、約 110 kcal/mol (溶媒中では、約 55 kcal/mol) と非常に大きいため、これ以外の反応経路の可能性について検討した。本反応の反応系中には C₂H₄ 及び PhBr が存在するため、それらと **1** の反応について解析を行った (Scheme 3)。

PhBr が **1** と反応する場合、**1** への C-Br 酸化的付加反応が起こると考えられる。この反応では、まず PhBr が Pd へ接近する。その後、Cl



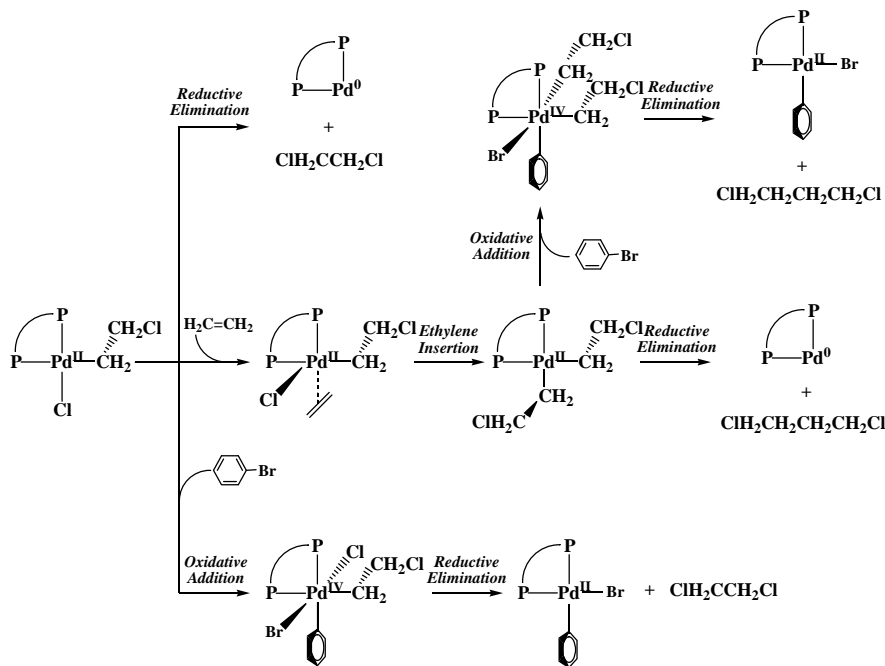
Scheme 1.

*sumimoto@yamaguchi-u.ac.jp



Scheme 3.

応によって、Pd(dppe) 錯体を形成する。この反応素過程における E_a は、それぞれ 15.3、12.6、0.5、52.9 kcal/mol と計算された。C-Cl 還元的脱離反応の E_a が非常に高く、Pd(dppe) 錯体をこの反応から得ることは困難であると考えられる。しかし、エチレン挿入生成物を得るまでの E_a は低く、 ΔE も 1.1 kcal/mol と大きく不安定化していないことから、エチレン挿入生成物までの反応は



Scheme 4.

の一つが二座ホスフィンの cis 位へと移動すると同時にキレートホスフィンの一つの P が Pd から離れていき、結果として Pd を中心とした平面四配位型構造に変化する。次に C-Br 酸化的付加反応が起こることによって六配位構造をとり、Cl-Cl 還元的脱離反応によって、Pd(dppe)PhBr 錯体を形成する。PhBr の接近、C-Br 酸化的付加反応、Cl-Cl 還元的脱離反応の活性化エネルギー (E_a) は、それぞれ 33.1、20.5、51.1 kcal/mol であり、非常に高い値であると計算された。また ΔE は 49.5 kcal/mol と計算され、反応生成物が大きく不安定化していることがわかった。よって、この反応経路は進行が困難であると予想される。

一方、 C_2H_4 が **1** と反応する場合、Pd-Cl 結合へのエチレン挿入反応が起こると考えられる。この反応では、 C_2H_4 が Pd へ接近していき、エチレン錯体を形成する。次に、一つの Pd-Cl 結合への挿入反応が起こり、C-Cl 還元的脱離反

進行可能であると予測される。このエチレン挿入生成物からさらに反応基質の C_2H_4 及び PhBr が反応する場合、Scheme 4 に示す反応経路が考えられる。これらの反応経路に関して検討を試みたところ、次のような経路が見出された。(1) 触媒である **1** と C_2H_4 が反応し、エチレン挿入反応生成物が形成する、(2) エチレン挿入生成物と PhBr が酸化的付加反応によって 6 配位錯体が形成する、(3) C-C 及び C-Cl 還元的脱離反応により、4 配位の Pd(dppe)PhBr

錯体が安定に形成する。この 4 配位錯体は、その後の反応において触媒として用いることができる錯体であり、計算によって、新たに活性種と考えられる錯体を見出すことができた。これらの詳細な反応機構の解析や構造及びエネルギー変化については当日の発表で報告する。

4. 参考文献

- [1] (a) Mizorogi, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581. (b) Heck, R. F.; Nolley Jr, J. P.; *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [2] Sundermann, A.; Uzan, O.; Martin, J. M. L. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 1703.
- [3] (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299. (b) Couty, M.; Hall, M. B. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1359. (c) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, P.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.