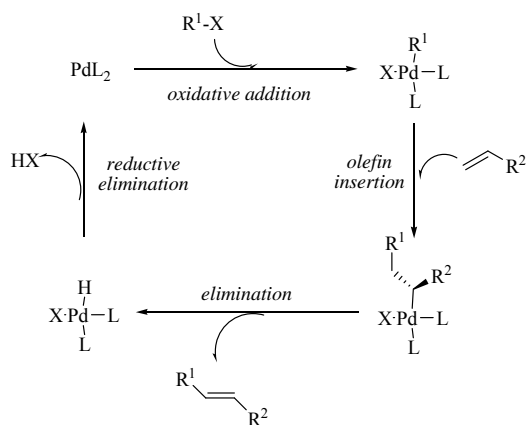


## 1. 序論

Heck反応は、1960年代後半に報告されたハロゲン化アリールまたはビニル基を末端オレフィンとクロスカップリングさせて置換オレフィンを合成するC-C結合形成の触媒反応である[1]。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されている。Heck反応には、PdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>などに代表されるようなPd(II)錯体も用いられている。



Scheme 1. Heck 反応メカニズム

本研究室では、N-N 及び P-P 二座配位子を用いた Heck 反応の計算化学的検証において、今までに報告されていたものとは異なる反応経路及び活性種が生成することを明らかにした。

そこで本研究では N-P 二座配位子を持つ Pd 錯体を用いた Heck 反応について Fig 2 に示した反応活性種を用いて反応機構の計算化学的検証を行った。

Pd錯体には、実際の実験で使用されている 1-ジメチル-2-ジフェニルホスフィノベンゼン配位子を持つ 1[2]、反応基質にはエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)とブロモベンゼン(Ph-Br)を用いた。

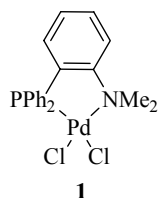


Figure 1. 錯体 1

## 2. 計算方法

計算は Gaussian03 プログラムを使用した。全

ての安定構造と遷移状態構造の計算には、密度汎関数理論(DFT/B3LYP)計算を用いた。全ての計算では Pd の内殻電子を有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、LANL2DZ 基底関数を用いた。その他の原子には 6-31G\*を用いた。

## 3. 結果

### 3.1 カチオン活性種が生成する経路

Heck反応は、錯体 1 からCl<sup>-</sup>が脱離したカチオン錯体が活性種となって反応が進行すると過去に提案されている。この仮定のもとに反応解析を行った。まず、Cl<sup>-</sup>脱離した空配座にPh-Brの配位及び酸化的付加が起こり、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位する経路が考えられた。しかし、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の位置が次のステップで起こり得るPd-Ph結合の挿入反応に不利な位置であることからこの経路を経て反応進行することはないと考えられる。次に、Cl<sup>-</sup>脱離した空配座にC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の配位が起こり、その後Ph-Brの配位及び酸化的付加反応が進行する経路を検討した(Figure 2)。この反応の律速段階

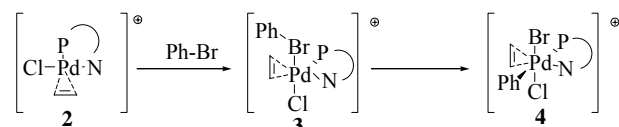


Figure 2. カチオン活性種への Ph-Br の酸化的付加反応

はPh-Brの酸化的付加反応で、その活性化エネルギーは 39.2 kcal mol<sup>-1</sup>、反応熱が 19.4 kcal mol<sup>-1</sup>と計算され、この反応が容易に進行せず、また 4 も系中にほとんど存在しないことを示している。よってこの経路で進行している可能性は低いと考えられる。また、錯体 1 からのCl<sup>-</sup>の脱離には 119.9 kcal mol<sup>-1</sup>と大きなエネルギーが必要であると計算された。これらのことからカチオン錯体が活性種となり反応が進行する可能性は低いと考えられる。

### 3.2 別の活性種生成による経路

Heck反応における反応系中にはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、Ph-Brが存在している。そこで、錯体 1 と反応基質であるPh-Br、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が反応する可能性について検討

を行った。検討した経路図をFigure 3 に示した。

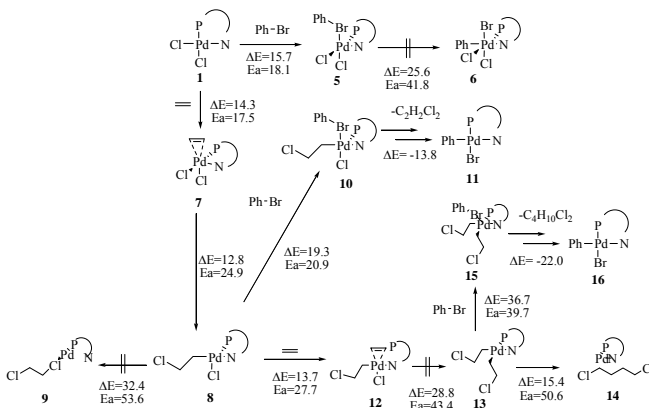


Figure 3. それぞれの経路と反応熱(ΔE)、活性化エネルギー(Ea)

Ph-Brの酸化的付加反応は2段階で進行し、6を与える反応の反応熱はそれぞれ15.7, 25.6 kcal mol<sup>-1</sup>、活性化エネルギーは18.1, 41.8 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。この結果は、6から1へ戻る逆反応の容易な進行が予想させる。一方、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のPd-Cl結合への挿入反応が進行し8を与え、その後還元脱離反応が進行し9を与える経路の反応熱は32.4 kcal mol<sup>-1</sup>、活性化エネルギーは53.6 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。これは、活性化エネルギーが高くまた、吸熱反応であるためこの経路は進行しないと考えられる。

ここで、酸化的付加とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の挿入反応を比べたところ、8が生成し、それに続く経路としてPh-Brが酸化的付加する経路とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が更にもう1分子配位、挿入する経路を検討した。

Ph-Brが酸化的付加する経路の律速段階の活性化エネルギーは46.7 kcal mol<sup>-1</sup>と高いが、反応熱が-5.4 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。また、8からC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のPd-Cl結合への挿入反応が進行し13を与え、還元脱離後14を与える経路の律速段階の活性化エネルギーは50.6 kcal mol<sup>-1</sup>、反応熱は15.4 kcal mol<sup>-1</sup>であった。そのためこの経路の可能性も低い。

8から11を与える経路の律速段階の活性化エネルギーが高いため8から13を与える経路も進行すると可能性があるため、13に続く経路としてPh-Brの酸化的付加反応が考えられる。

Ph-Brが酸化的付加し、16を与える経路の律速段階の反応熱は-22.0 kcal mol<sup>-1</sup>と非常に安定化するが、活性化エネルギーが70.3 kcal mol<sup>-1</sup>と非常に高い。速度論的に考えた場合1から8を経て11を生成する経路が優先的に起こると考えられる。以上の反応熱の推移をFigure 4に示

した。

錯体1から11が生成し、その後Scheme 1で示したPd(0)-Pd(II)Heck反応が進行する経路の検討を行った(Figure 5)。その結果、11のPd-Cl結合へのオレフィンの挿入反応は3段階で進行する。律速段階の活性化エネルギーは20.4 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。反応後、非常に安定な錯体18が生成する。この4配位錯体18からのβ水素脱離反応が進行し19を経る。このβ水素脱離のEaは14.6 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。その後目的化合物であるスチレン脱離が進行し、20を与える。20にPh-Brが酸化的付加し21が生成する反応の律速

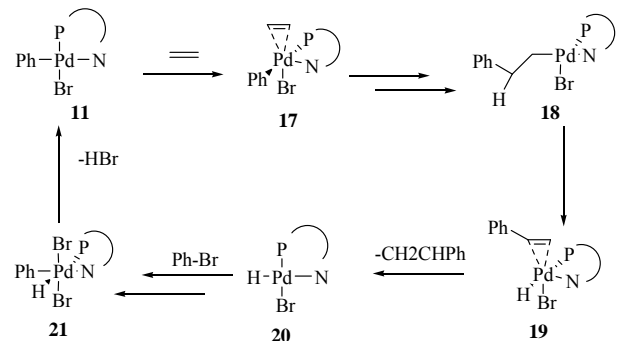


Figure 5. 計算された触媒サイクル

段階の活性化エネルギーは40.6 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。その後21からHBrの脱離が進行して11に戻る経路が得られた。これらの結果から、二座配位子を用いた反応では、Pd(II)-Pd(IV)サイクルで反応が進行している可能性が示唆された。よって11の錯体が活性種であると考えられる。

- [1] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 677 (1969)
- [2] Nathan D. Jones, Brian R. James\* *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344,