

白金ジフェニル錯体からの還元的脱離反応における含フッ素ジホスフィン配位子の加速効果

(岡山大院自然) ○是永 敏伸、阿部 佳余子、コ アラム、依馬 正、酒井 貴志

Effect of Diphosphine Ligand bearing Fluoroaromatics on Reductive Elimination from *cis*-[Pt(Ph)₂(diphosphine)] Complexes

Toshinobu Korenaga, Kayoko Abe, Ko Aram, Tadashi Ema, Takashi Sakai
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University
korenaga@cc.okayama-u.ac.jp

The reductive elimination of biphenyl from *cis*-[Pt(Ph)₂(diphosphine)] was studied to clarify the electronic effects of diphosphine ligands on the reaction. The fastest reaction rate corresponded to the complex bearing the electron-poor 1,2-bis[bis(pentafluorophenyl)phosphino]ethane (dfppe) ligand and was 1240 times faster than that for dppe complex, which has the slowest. DFT calculations were performed to reveal the role of electron-poor diphosphine.

1. 緒言

最近我々は高度に電子不足な含フッ素ホスフィン配位子に着目し、それを用いた不斉触媒反応の開発を行っている。¹ 今回その一環として、金属錯体触媒反応における重要な素反応の一つである還元的脱離における含フッ素ホスフィン配位子の電子的効果を検証しようと考えた。還元的脱離反応は触媒的クロスカップリング反応の最終段階である炭素-炭素結合生成が行われる段階の反応であり、一般的に、支持配位子が①立体的に傘高くなる、②電子求引的になる、と反応速度が加速される。² 特に支持配位子の立体的効果は大変大きく、4700 倍もの加速効果が得られる例も報告されているが、その反面電子的効果は小さいと言われており、実際に数倍程度の加速効果が報告されているに過ぎなかった。そこで我々は、多数のフッ素を有するジホスフィン-ジフェニル白金錯体の還元的脱離を行い、支持配位子の電子的加速効果が立体的効果に匹敵する事を示すとともに、電子不足なジホスフィン配位子の本質的な役割を明らかにしようと試みた。³

2. 結果と考察

還元的脱離の調査には、ジホスフィン Ar₂PCH₂CH₂PAr₂ (**1**) と [PtCl₂(cod)] (**2**) から得られる白金錯体 **3a-3h** を用いた (図 1)。各錯体 **3** における還元的脱離の反応速度定数は、重トルエン中に錯体 **3** をそれぞれ溶かし厳密な温度制御の下 100°C に加熱し、ビフェニルの生成を ¹H NMR で反応を追跡する事で求めた (図 1)。反応速度はジホスフィン配位子中のフッ素の数が多し程速くなり、最も速い **3h** では最も遅い **3a** よりも 1240 倍もの速度向上が見られ、支持配位子の電子的効果によっても 10³ のオーダーで加速効果が得られる事がわかった。これらの反応速度の序列を詳細に見ると、ジホスフィン配位子中のフッ素化芳香環の電子求引効果の序列とは微妙に異なるものであった (**3c** と **3d**, **3e** と **3f**)。そこで次に、錯体 **3** の DFT 計算を行い実測の反応速度と錯体の電子的特性の比較を行う事にした。

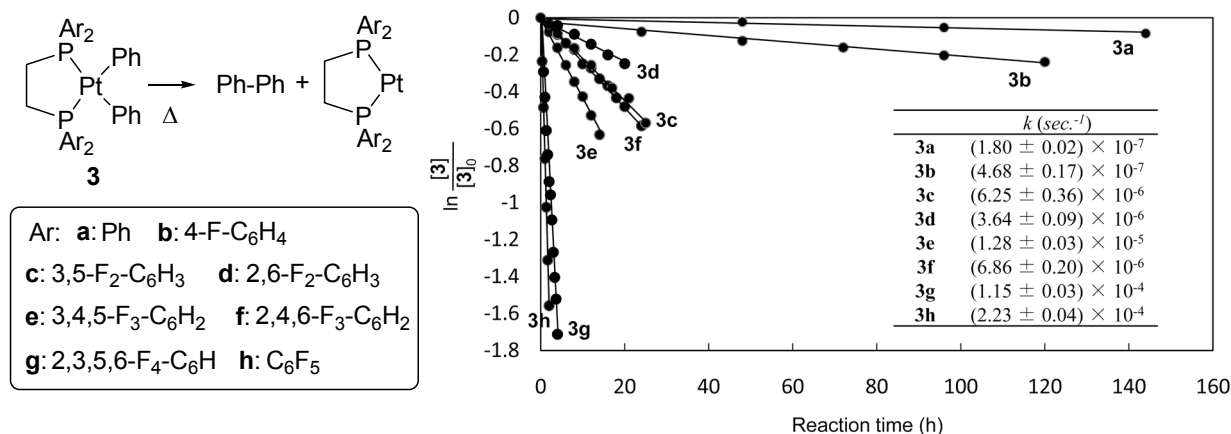


Figure 1 Reductive elimination from **3** at 100°C.

3a から **3h** 全ての構造を B3LYP/6-31G* (LANL2DZ for Pt) レベルで最適化し、その後白金の NPA 電荷を求めた。その結果白金の電荷と反応速度の間には特に相関関係は見られず、よく言われる“還元的脱離反応は中心金属の電子密度低下により加速される”という事ではないとわかった。次に錯体 **3** からビフェニルが脱離する際の遷移状態 (**3-TS**) を計算し白金上に $d_{x^2-y^2}$ 軌道を含む分子軌道のエネルギーレベル変化 (ΔE_{gap}) と実測の反応速度より求めた活性化エンタルピー ($\Delta H_{\text{obs}}^\ddagger$) をプロットしてみると、極めて高い相関関係が得られ (図 2)、本反応系の還元的脱離反応では $d_{x^2-y^2}$ 軌道が大きく関与している事がわかった。この時相関関係はホスフィンのアリアル基の 2,6 位にフッ素が有るもの (2,6-F 系) と無いもの (2,6-H 系) の 2 種類の系統に分かれたが (図 2)、これは 2,6 位のフッ素の有る無しで白金上のジホスフィンのコンフォメーションが変わったためである。これらの分子軌道 (図 2) を見ると白金の $d_{x^2-y^2}$ 軌道とホスフィン p 軌道は反結合性の関係にあり、ドナー性の強いホスフィンの方がこの分子軌道を不安定化することが示唆された。そこで **3** および **3-TS** の構造をホスフィン部位と PtPh₂ 部位に分け、これらの部位が重なり合った時の軌道エネルギーの不安定化を算出した。その結果予想通りホスフィン配位子と金属の結合により分子軌道が不安定化し、なおかつその不安定化は遷移状態の方がより大きい事がわかった。その時電子不足なホスフィン配位子はその不安定化を和らげる傾向にあり、特に、ドナー性配位子の場合よりも遷移状態における不安定化をより緩和している事がわかった。後者のエネルギー変化は 2,6-F 系、2,6-H 系に関わらず H_{obs}^\ddagger と高い相関関係を示した事から、還元的脱離反応の支持配位子による電子的な加速効果の本質的な要因の一つであると考えられる。

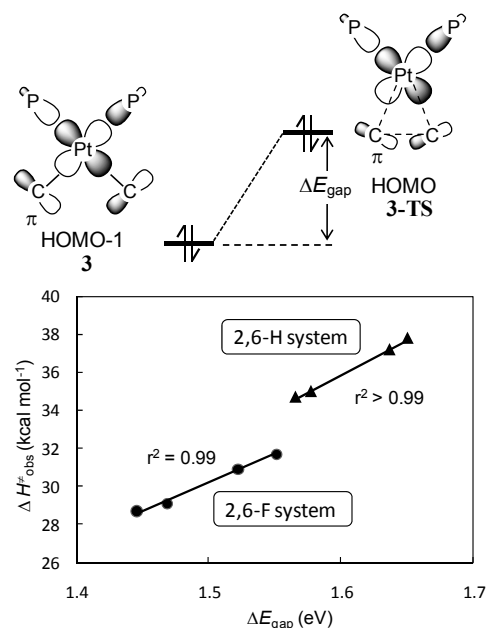


Figure 2 Correlation between ΔE_{gap} and $\Delta H_{\text{obs}}^\ddagger$.

3. References

- (a) Korenaga, T.; Osaki, K.; Maenishi, R.; Sakai, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2325.
(b) Korenaga, T.; Maenishi, R.; Osaki, K.; Sakai, T. *Heterocycles* **2010**, *80*, 157.
- Ozawa, F. In *Fundamentals of Molecular Catalysis*; Kurosawa, H., Yamamoto, A., Eds.; Elsevier, 2003; Vol. 3, pp 479.
- Korenaga, T.; Abe, K.; Ko, A.; Maenishi, R.; Sakai, T. *Organometallics* **2010**, in press (ASAP, DOI: 10.1021/om100073j).