

分子軌道計算による錯体触媒反応機構の解明

古 賀 伸 明

名古屋大学情報文化学部 464-01 名古屋市千種区不老町

(1995年10月31日受理)

Understanding of the Catalytic Reactions of Transition Metal Complexes by Using Molecular Orbital Method

Nobuaki Koga

School of Informatics and Sciences,
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

(Received October 31, 1995)

近年、計算アルゴリズムや計算機の発展によって、非経験的分子軌道法を用いた均一系錯体触媒反応の反応機構の理論的解明がなされるようになってきた。触媒サイクルは、素反応を組み合わせることに構成されると考えられている。理論的手法を用いれば、このような触媒サイクルの反応中間体のみならず、各素反応の遷移状態の構造も定めることができる。したがって、各素反応の反応熱や活性化エネルギーを知ることができ、どのステップが律速段階であるのか、そしてそこでは選択性がどのようにして定まっているのかなどについて考察することができる。本稿では、アルケンのヒドロホルミル化やビスシリル化、およびアルキンのシリルスタンニル化に関する最近のそういった触媒サイクルの理論的研究をとりあげ解説する。

1. はじめに

近年の電子状態計算法のアプローチの発展・改良とワークステーションの発達には、単なるモデル小分子ではなく、化学的に興味のある大きさの分子の理論計算を可能にした。化学反応の計算では、安定な化合物だけではなく不安定な反応中間体や遷移状態の構造を知ることができる。こうして、反応機構を知ることに困難の伴うであろう触媒反応などの反応系に対しても、理論計算はさまざまな情報を与えてくれる。ここでは、対象を錯体触媒反応にし、分子軌道計算によってその反応機構がどのように明らかにされてきたか、また反応性や反応経路を支配する電子的因子の解析について述べる。最初に分子軌道計算を概説しておく。

2. 化学反応と分子軌道計算¹⁾

分子軌道計算の最も簡単な方法はHartree-Fock(HF)法である。この方法では、一つの分子軌道に α スピンと β スピンの電子が1個ずつ、計2個入っていると考える。こ

の近似法によって、安定な分子の場合、かなり信頼できる構造や電子分布を得ることができる。しかし、この近似(平均場近似、一電子近似という)では、同じ軌道に入っている二つの電子を考えればすぐわかるように、 α スピンと β スピンの二つの電子が同じところに存在することができる。しかし、実際にはこのような不安定な状態をとる可能性は低い。この矛盾は、HF法では電子は他の電子の存在を平均の場として感じるだけで、あらわに意識すること(これを電子相関とよぶ)がないという欠点があるからである。その結果、分子系のエネルギーを不安定に見積もりすぎていることになる。反応のように構造や結合様式が変化する場合には、この電子相関を考慮しなければ信頼できるエネルギーが得られない。この電子相関を分子軌道法を用いて取り込む方法が、Møller-Plesset摂動(MP)法、Configuration Interaction(CI)法、Coupled Cluster(CC)法などである。また、電子気体に対して得られる電子相関の表式を出発点にする方法が、電子密度汎関数法とよばれるものである。この方法は、クラスターなどの計算と比べて分子の問題ではそれほど使われてこなかった。しか

し、近年、その関数型の改善が進められ、分子の問題でも使われるようになってきた。

こういった近似法を用いて、分子系のエネルギーが構造 (R) の変数として求められる ($E=E(R)$)。様々な構造のエネルギー値をつないでできるエネルギー面をポテンシャルエネルギー面とよぶ。これは、分子振動や化学反応などの原子核の運動に対する位置エネルギーを与える。このエネルギーが極小になる構造を求めれば、反応中間体や始原系、生成系などの平衡構造が求められる。平衡構造は、ポテンシャルエネルギーが極小値を持つ点 (下に凸) に相当する。一方、遷移状態は、ただ一つの座標についてエネルギーの極大点 (上に凸)、他の自由度について極小点である。この特別な座標が反応座標であり、極大点であることは、反応座標方向の振動数が虚数になることを意味する。平衡構造も遷移状態もポテンシャルエネルギーの極値を持つ構造 (定常点) であり、平衡構造と遷移状態を区別するのは、振動数が虚数の振動をひとつ持つかどうかである。

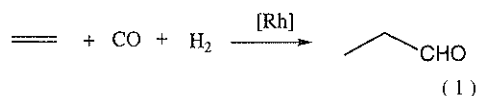
3. 錯体触媒反応のポテンシャル面

ある反応に対して、このように中間体や遷移状態の構造を決め、活性化エネルギーや反応のエネルギー変化を調べることができる¹⁻³⁾。素反応過程を組み合わせていくことによって、触媒サイクル全体の様子を知ることが可能である。触媒サイクルでは、素反応過程の順番、配位子

の数、異性体の可能性などを考慮していくと、可能な反応経路の数は急速に増えていく。理論計算でそのすべてを検討することは、計算時間の制限上できないし、不要でもある。現実の系では、最も好ましい経路を選んで反応が進んでいるはずであり、種々の実験的証拠や推測から、触媒サイクルが提案されている。分子軌道計算では、こういう提案された機構について調べ、実験事実と合わないならば、新しい機構を考えるということも行われている。こういった研究は、最初ウィルキンソン錯体触媒によるオレフィンの水素化に対して行われた⁴⁾。また、中心金属、置換基を代えることによってそれらの反応のエネルギープロフィールにおよぼす効果を調べることができるとともに、異なる反応経路の比較によって、立体選択性や領域選択性についても知ることができる。本稿では各素反応の詳細な電子的議論はおこなわない。これについては、他の成書や総説を参照されたい^{2,3)}。

3.1 アルケンのヒドロホルミル化

ヒドロホルミル化は工業的にも重要な触媒反応の一つである。



我々は、図1に示したRh錯体によるモデル触媒サイクルの理論的検討を行った⁵⁾。アルケンとしてエチレンを、

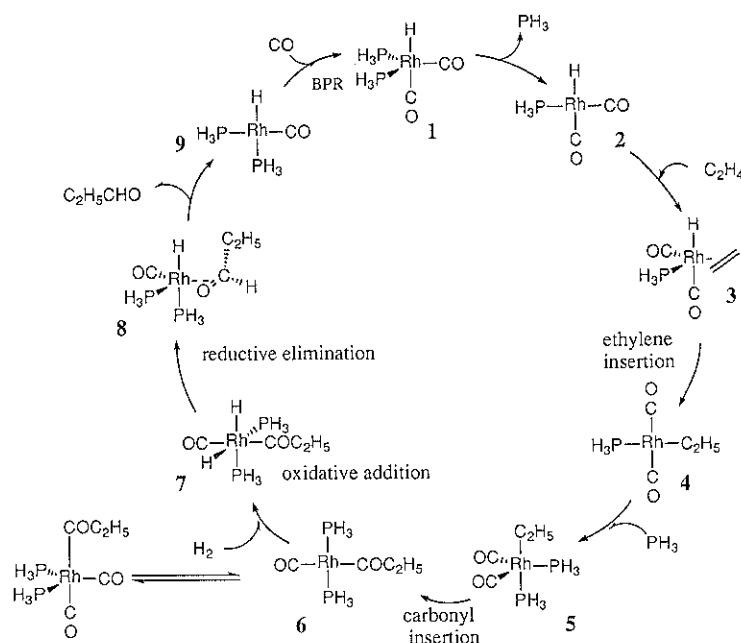


図1 Rh錯体によるアルケンのヒドロホルミル化のモデル触媒サイクル

そしてホスフィンとして PH_3 を用いているこのサイクルは、実験的に提案された触媒サイクルをもとに作られたものである。実験的には H_2 の酸化的付加が律速段階と考えられている。

一つの間体にはいくつかの異性体の可能性があり、しかも、それぞれの異性体から同じ反応がおきる可能性がある。図1に示されている中間体の構造は、計算で求められた有利な反応経路のものである。計算の結果によると、異性体のいくつかは不安定であり、その関与を考慮する必要がない。また、ある異性体からの反応の活性化エネルギーが高い場合、その異性体からの反応経路を無視できる。いまの触媒サイクルの場合、こういった反応経路を支配している最も大きな因子は、五配位構造での配位子の配置である。図2aに示すように五配位のd8錯体では、不安定な被占d軌道の広がるエクソリアル平面には逆供

与をうけやすいオレフィンやカルボニルが、空のd軌道の広がるアキシアル位にはこのd軌道を用いて強い σ 結合を作るヒドリド、アルキル、アシルが位置する。このことは中間体に限られるものではない。 H_2 酸化的付加の遷移状態では、 H_2 は一つの配位子と考えられる。その長いH-H距離のために、 H_2 は σ^* 軌道への逆供与を受けやすいので、エクソリアル位に位置する方がよい(図2b)。またアシル基はアキシアル位である。このようにして、数多くの反応経路が除外される。

図3に、図1の機構のエネルギープロフィールを示す。これは、HF法で構造を決定し、その構造で2次のMP(MP2)法で電子相関を考慮して求めたものである。3から4へのオレフィン挿入や5から6へのカルボニル挿入が大きな活性化エネルギーを必要とする。また、1から2、8から9への配位子脱離はかなり吸熱的な反応である。これらと比べて H_2 の酸化的付加の活性化エネルギーは小さく、しかも発熱的で容易な反応である。

この実験との矛盾は次の二点を用いて考察された。一点は、配位子の解離、再配位を含むのでポテンシャルエネルギーだけではなく、エントロピー変化などの熱的寄与も考慮する必要があるということである。配位子の解離は、室温付近では熱的寄与のために約10kcal/molだけより発熱になり、逆に配位は同じだけ吸熱になる。これを考慮したエネルギーのプロフィールが図4である。挿入反応は分子内反応なので変化はないとしてある。その結果、 H_2 の酸化的付加の活性化エネルギーは13kcal/molになるが、やはり H_2 の酸化的付加は律速にはならない。

もう一点は、この触媒反応は溶液中の反応であり、溶媒和が関与する可能性である。溶媒和はエントロピー的には不利であるが、配位不飽和四配位中間体への溶媒の配位は、その大きな配位エネルギーのために系を安定化する。実際の溶媒はベンゼンなどの有機溶媒なので、そのモデルとしてエチレンを用い、その四配位中間体への配位を考慮した。図4には、この溶媒配位による安定化の

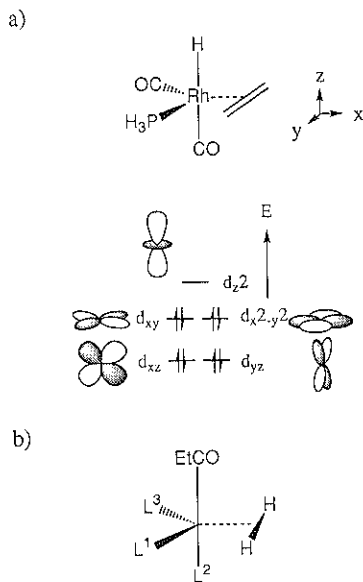


図2 (a) d⁸5配位中間体のd軌道レベルと
(b) H_2 酸化的付加の遷移状態

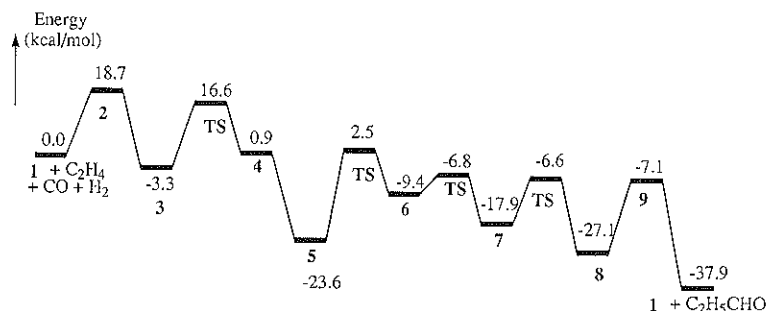


図3 ヒドロホルミル化モデル触媒サイクル(図1)のポテンシャルエネルギープロフィール。単位はkcal/mol

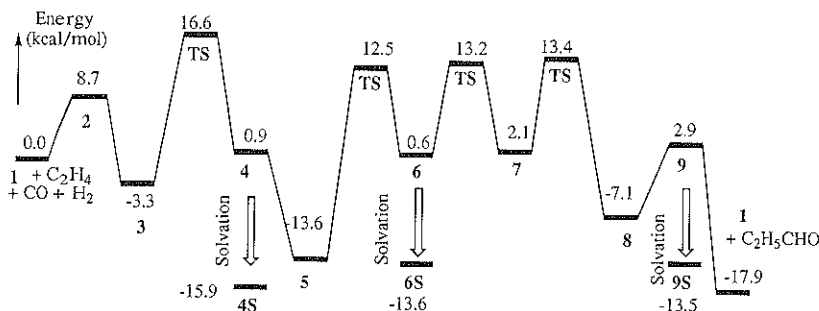


図4 図3のエネルギープロフィールに、熱的寄与とともに4配位中間体への溶媒和（化合物番号にSのついたもの）を考慮したエネルギープロフィール。単位はkcal/mol

結果を白抜き矢印で示してある。明らかに、H₂の酸化的付加において、溶媒和は、反応物(6S)を安定化させている。溶媒和した反応物へのH₂の酸化的付加は溶媒の解離を必要とするので、この解離に必要なエネルギーだけ活性化エネルギーは大きくなる。こういう過程を考えると、H₂の酸化的付加が律速になる。これは必ずしも溶媒和である必要はなく、COやホスフィンの配位という可能性もある。実験的には、RCORh(PR₃)₂(CO)₂の存在が確認される場合がある。

このように、この触媒サイクルの理論的研究では、触媒機構を考える上で、溶媒などの第三物質が重要であることが示された。異性体の反応性の比較による配位子の電子の効果なども議論されている。

3.2 アルキンのシリルスタンニル化

有機ケイ素化合物や有機スズ化合物は、遷移金属錯体触媒を用いることによって発現する特異な反応性、選択性により、有機合成でしばしば使われる。そういった典型元素配位子を含む遷移金属錯体反応に、Pd錯体触媒によるアルキンのシリルスタンニル化がある。この反応はアルキンにシリル基とスタンニル基を同時に導入するという点で興味深いものであるが、二つの基がシスになるようにアルキンに付加するとともに、末端アセチレンでは領域選択的に反応が進むことが実験的に知られている。波田らは領域選択性の要因を探るために、式2のモデル反応系のHF法による理論計算を行った⁹。

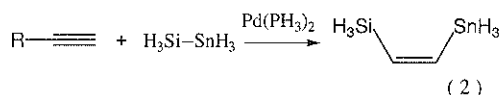
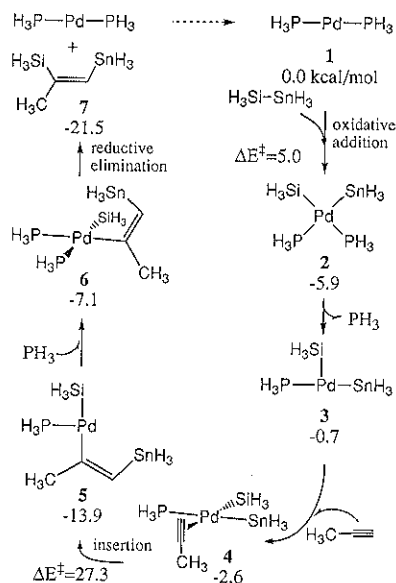
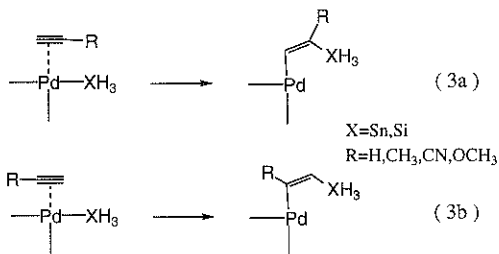


図5に、R=CH₃の場合の付加反応のエネルギープロフィールを示す。最初のステップは、5kcal/molの小さい活性化エネルギーを要するSi-Sn結合の酸化的付加である。このあと、PH₃の解離とプロピンの配位を経て中間体4になる。次のステップは、27kcal/molもの活性化エネ





計算の結果次のことが明らかにされた。(1) Pd-Sn結合への挿入の方が活性化エネルギーが低い, (2) Pd-Si結合への挿入生成物の方が, Pd-Sn結合への挿入生成物よりも安定で, 挿入反応はより発熱的である, (3) 活性化エネルギーは $\text{CN} < \text{OCH}_3 < \text{H} < \text{CH}_3$ の順に増える, (4) どの置換基の場合も, 反応3aと比べて反応3bの活性化エネルギーの方が小さく, 生成物はより安定で, 同じ領域選択性を示す。

これらのことは次のように解釈された。(2)は, 生成物の安定性によるものであり, 生成物のC-Si結合がC-Sn結合よりも強いからである。(1), (3), (4)は遷移状態での電子状態の解析が必要になる。こういった4中心遷移状態の挿入反応では図6aに示す軌道相互作用による電子供与(donation)と逆供与(back-donation)が重要である^{2,3)}。今の挿入反応の場合, 遷移状態の安定性には特に逆供与が寄与することが明らかにされた。このため, 活性化エネルギーは置換アセチレンの最低空軌道(LUMO)のエネルギーと相関がある。電子吸引性のCNの場合, LUMOは安定化し活性化エネルギーはHの場合より減り, 逆に電子供与性の CH_3 や OCH_3 では活性化エネルギーは増える。一方, 領域選択性はアルキンからの電子供与によって支配されている。これらの置換基は, 図6bのように π 軌道を分極させ, Snへの電子供与を強めるような構造をとるからである。(1)のSnとSiの活性化エネルギー

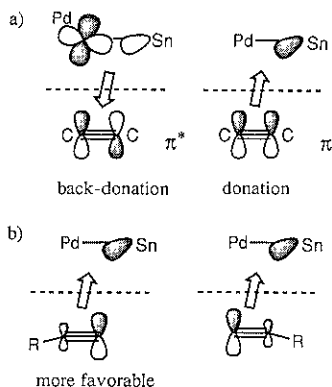


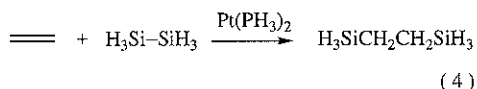
図6 (a) アルキンの挿入反応の遷移状態での軌道相互作用 (b) アルキンの π 軌道が置換基によって分極した場合

の違いも, 逆供与の違いから説明できるとされている。

上に述べた結果は, 触媒が $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の場合の領域選択性を説明できるが, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ の場合に逆転する(すなわち反応3aと一致)ことを説明できない。これは, トリフェニルホスフィン立体効果によって反応3bが不利になるからであることが計算で示されている。

3.3 アルケンのビスシリル化

最後の例として, 樹らによるPt錯体によるオレフィンのビスシリル化の触媒サイクルの理論的研究を取り上げる⁷⁾。モデル反応は式4であり, HF法による(一部MP2法)構造決定と4次のMP(MP4)法によるエネルギー計算が行われた。



実験的に提案されている反応機構に基づいて計算されたモデル触媒サイクルのエネルギープロフィールを図7に示す。ジシランがPt錯体(1)に弱く配位した中間体から, 16 kcal/molの活性化エネルギーで酸化的付加が起きる。その後配位子交換が起き, $\text{cis-Pt}(\text{SiH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)$ (cis-3)からPt-Si結合へのオレフィン挿入が起きる。この活性化エネルギーは, 45 kcal/molと大きい。その後シリル

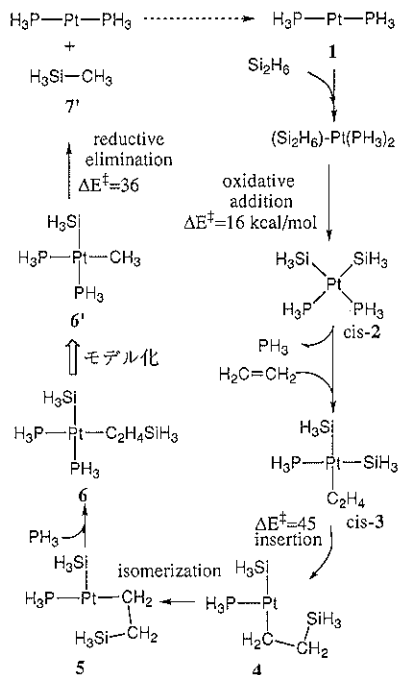


図7 アルケンのビスシリル化のモデル触媒サイクル。数字は各ステップの活性化エネルギー(単位はkcal/mol)。6以降の反応ではアルキル基をメチル基でモデル化してある

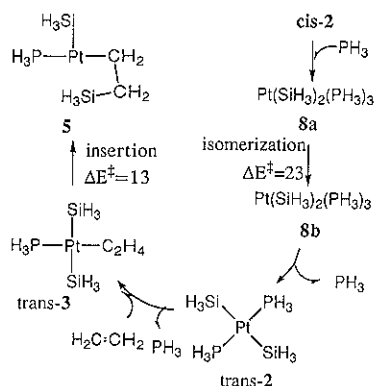


図8 図7の触媒サイクルの2から5への過程で、トランスへの異性化を含む場合。数字は各ステップの活性化エネルギー(単位はkcal/mol)

エチル基が転位し安定な構造になり (5), ホスフィンが再配位し (6), 還元的脱離が起きる。還元的脱離は、実際の計算ではさらにモデル化され、 $\text{Pt}(\text{SiH}_3)(\text{CH}_3)(\text{PH}_3)_2$ (6') からの反応の計算がされている。エチレン挿入が律速段階であるが、その活性化エネルギーは非常に大きい。

榊らは、別の可能性として、**cis-2**から、ホスフィン配位子の配位による5配位錯体での擬回転機構でトランス錯体(**trans-2**)に異性化する可能性を考えている(図8)。この異性化は23 kcal/molの活性化エネルギー(**8a**→**8b**)を必要とするが、トランス錯体から配位子交換後に起きる挿入反応(**trans-3**→**5**)は、13 kcal/molの活性化エネルギーを要するだけである。律速段階は最後の還元の脱離で、その活性化エネルギーは36 kcal/molと計算された。トランス錯体への異性化を含むこの反応機構の方が活性化エネルギーは低いので、榊らはこの機構で反応が進むと提案した。

4. お わ り に

本稿のでてきたように、錯体触媒反応に対して適当なモデル化を行うことによって、分子軌道計算は成功をおさめてきたといえるであろう。これは、種々の実験的手法によって、触媒活性な中間体や反応機構についてかな

り信頼できる情報が得られるようになったからであり、実験と理論計算が相補的に働いたといえる。計算上のモデル化では、たとえばトリフェニルホスフィンを用いたモデル化では、実際には溶液中の反応であるが周囲になにもない孤立系の計算をすとかしている。こういった近似のために、実際の系のエネルギープロフィールはどれぐらい計算によるエネルギープロフィールと異なっているかを考えておかなければならない。第1と第3の例では、溶媒やホスフィンの配位が、反応機構を決めていることをみた。

不均一系反応の場合には、表面そのものを取り扱う場合には周期モデルが適用できるようにしても、他の小分子との相互作用や反応を考えると問題がでてくる。そこで、クラスターで表面を近似することが行われる。この場合、どのようなクラスターで反応サイトを近似するかの任意性も大きく、モデル化がなかなか困難である。しかし、本特集で述べられているように、モデル化へ手助けとなる情報を得るための実験手段は急速に進歩しつつあり、分子軌道計算のこういう分野への進出が増えていくものと考えられる。

文 献

- 1) 例えば, 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: “三訂量子化学入門”(化学同人, 1983).
- 2) N.Koga and K.Morokuma: Chem.Rev. **91**, 823 (1991).
- 3) “Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis: Applications of Ab Initio Molecular Orbital Theory; Catalysis by Metal Complexes”, ed. by P.W.N.M. van Leeuwen, J.H. van Lenthe and K. Morokuma (Kluwer, Amsterdam, 1995).
- 4) C.Daniel, N.Koga, J.Han, X.Y.Fu and K.Morokuma: J.Am.Chem.Soc. **110**, 3773 (1988).
- 5) T.Matsubara, N.Koga, Y.Ding, D.G.Musaev and K.Morokuma: J.Am.Chem.Soc. 投稿中
- 6) M.Hada, Y.Tanaka, M.Ito, M.Murakami, H.Amii, Y.Ito and H.Nakatsuji: J.Am.Chem.Soc. **116**, 8754 (1994).
- 7) S.Sakaki and M.Ogawa: J.Am.Chem.Soc. 投稿中