

1P20 ホスホールおよびチオフェンを含む新規ポルフィリン類似金属錯体の構造、反応と電子状態

(京大院工) ○越智紀章、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好、宮島徹、俣野善博

e-mail: Noriaki.Ochi@mol.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

金属ポルフィリンは多様な電子状態をとり様々な原子価を有することから幅広く研究されている。新規の配位能や物性を開発する目的からポルフィリンのピロール(NC₄H₄)をチオフェン(SC₄H₄)やホスホール(PC₄H₄)で置換したカリックスフィリン **1** が最近合成された¹。 **1** の環に Pd が取込まれた錯体 **2** は Pd(II)錯体であるにも関わらず、C-Br σ結合活性化を起こすことが報告されており²興味を持たれている。本研究では C-Br σ結合活性化を起こす典型的な錯体 Pd(PH₃)₂ と Pd-ポルフィリン錯体を **2** と比較し、その構造変化及び遷移状態の特徴、エネルギー変化を明らかにした。

計算は DFT 法を用いて行い、B3PW91 汎関数を使用した。 Fig. 2 に示した **2m** について理論的研究を行った。 PhBr の C-Br σ結合活性化反応による構造変化を Fig. 3 に示した。 Pd は前駆体(PC)から遷移状態(TS)にかけて環平面上から大きく移動し、生成物(PRD)はカリックスフィリンの P と N に配位した平面四角形型構造となることが示された。この反応は 13.5 kcal/mol の発熱で進行する。一方、Pd-ポルフィリン錯体による C-Br σ結合活性化反応では Pd は環平面上から移動せず、生成物は正八面体型構造をとり、反応は 57.9 kcal/mol もの吸熱で進行する。Pd における d 軌道の NAO(Natural Atomic Orbital) Occupancy から Pd-ポルフィリン錯体は Pd(II)から Pd(IV)へ変化することが示される。一方、**2m** では Pd(II)の状態から TS で Pd(0)に近い状態となっているが、明確な Pd(0)を経ずに反応は進行し再び Pd(II)となる。これは Fig. 2 に示すように、**2m** では結合の生成・開裂を経ずに Pd の原子価を変えることができるためである。各構造の詳細な解析や基質の相違による反応性の差などについては当日発表する。

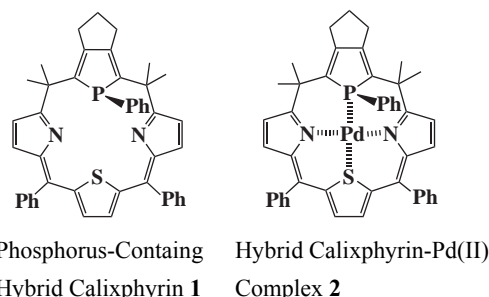


Fig. 1 Structure of Calixphyrin examined in this work

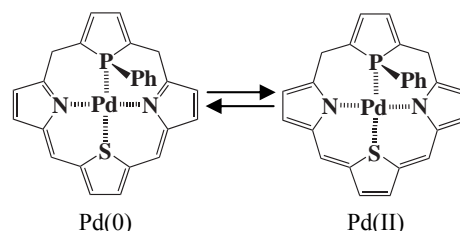


Fig. 2. Possible state of **2m**

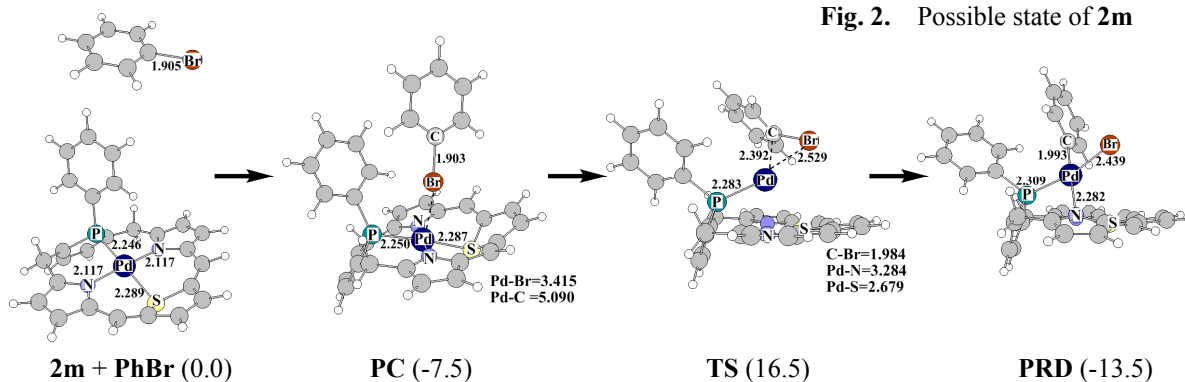


Fig. 3 C-Br σ-bond activation of PhBr by **2m**. In parentheses are energy changes (kcal/mol)

1) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H. *Organometallics* **2006**, 25, 3105.

2) Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Imahori, H.; Ochi, N.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11760.