

# 白金(II)メチルカルボニル錯体における分子内アシル化過程の量子化学的検討

A Quantum Chemical Study on the Process of Intramolecular Acylation in Methyl Carbonyl Platinum (II) Complexes

齊藤泰和\*・岩柳隆夫\*

Yasukazu SAITO and Takao IWAYANAGI

## 1. はじめに

金属アルキルカルボニル錯体を金属アシル錯体に変える分子内アシル化過程は、一酸化炭素・オレフィン・水素からカルボニル化合物の合成（オキソ反応）<sup>1)</sup>、一酸化炭素・メタノールから酢酸の合成<sup>2)</sup>などの錯体触媒プロセスにとって最も重要な素反応過程である。

触媒金属種としては、コバルト、ロジウム、パラジウムあるいは白金の例が知られている。最近Mawbyらは、白金(II)メチルカルボニル錯体が白金(II)アセチル錯体による過程を速度論的に研究し、いったん、溶媒のない平面三配位型錯体が生成することを明らかにした。<sup>3)</sup> その際、平面四配位型原系錯体の配位子は、メチルとカルボニルの他はホスフィンとヨウ素であり、カルボニルに対してヨウ素がトランス位に配置するものであった。分子内アシル化過程に、原系錯体配位子の種類と配置が及ぼす影響を量子化学的に検討するため、本研究を行った。

## 2. 計算方法

平面四配位型原系錯体の配位子はたがいに90°、三面位アセチル錯体ではたがいに120°（アセチル基平面は錯体平面に垂直<sup>4)</sup>）となるように配置した。結合距離は、表1のようにとった。ホスフィン類はPH<sub>3</sub>、アミンとビリジン類はNH<sub>3</sub>に代表させて計算した。計算方法と各原子の入力パラメータは、前報<sup>5)</sup>と同じである。

表1 白金錯体における結合距離

| 原子対                | 距離(Å) | 原子対                  | 距離(Å) |
|--------------------|-------|----------------------|-------|
| Pt-CH <sub>3</sub> | 2.08  | Pt-I                 | 2.70  |
| Pt-CO              | 1.82  | Pt-COCH <sub>3</sub> | 2.05  |
| Pt-PH <sub>3</sub> | 2.30  | カルボニルC-O             | 1.13  |
| Pt-NH <sub>3</sub> | 2.16  | アセチルC-O              | 1.215 |
| Pt-Cl              | 2.38  | アセチルC-C              | 1.51  |
| Pt-Br              | 2.50  |                      |       |

## 3. 結果と考察

### 3.1 白金(II)メチルカルボニル錯体の結合性格

カルボニル配位子に対し種々の配位子をトランス位に配置したときの、白金(II)メチルカルボニル錯体のpopulationを表2にまとめた。この表から、次のことがわかる。

表2 *trans* (CO, L)-[Pt(CO)(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)L]錯体の白金カルボニルにおけるpopulation

| 配位子             | 結合 population |       |          |       | P <sub>x</sub> 軌道 popul. |       |
|-----------------|---------------|-------|----------|-------|--------------------------|-------|
|                 | Pt-CO         |       | C-O      |       | CO                       | CO    |
|                 | $\sigma$      | $\pi$ | $\sigma$ | $\pi$ | $\sigma$                 | $\pi$ |
| Cl <sup>-</sup> | 0.573         | 0.369 | 0.759    | 0.628 | 1.509                    | 3.186 |
| Br <sup>-</sup> | 0.566         | 0.372 | 0.757    | 0.622 | 1.516                    | 3.190 |
| I <sup>-</sup>  | 0.558         | 0.395 | 0.752    | 0.588 | 1.553                    | 3.222 |
| NH <sub>3</sub> | 0.575         | 0.355 | 0.759    | 0.640 | 1.491                    | 3.173 |
| PH <sub>3</sub> | 0.568         | 0.359 | 0.752    | 0.627 | 1.502                    | 3.188 |
| CO              | 0.598         | 0.293 | 0.755    | 0.690 | 1.424                    | 3.123 |

1) 白金カルボニル結合におけるPt-CおよびC-Oのどちらについても、配位子依存性は $\sigma$ 結合populationにはほとんど認められない。2)  $\pi$ 結合populationに関して、I<sup>-</sup>とCO以外のトランス位配位子の場合、あまり変化がない。3) トランス位CO配位子はPt-C $\pi$ 結合を弱め、C-O $\pi$ 結合を強める効果があるのに対して、I<sup>-</sup>配位子は逆に、Pt-C $\pi$ 結合を強めC-O $\pi$ 結合を弱めるとみることができる。4) カルボニルに与えられる $\pi$ 電子は反結合性軌道に入るので、CとOの各軌道populationは、C-O $\pi$ 結合の弱まるI<sup>-</sup>配位子のとき大きく、逆にCO配位子のとき小さい。5) CO配位子は $\pi$ 電子受容性が大きいため、中心金属の逆供与能を低めるのに対して、I<sup>-</sup>配位子はむしろ、 $\pi$ 電子供与性の大きい配位子であると考えると、populationの値にあらわれるそれぞれの特徴はよく理解できる。

一方、カルボニル配位子に対し、同じ6種の配位子をシス位に配置したときの白金(II)メチルカルボニル錯体のpopulationを表3に示した。この表から次のことがわか

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

る。

表3 *cis*(CO<sub>2</sub>,L)-[Pt(CO)(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)L]錯体の白金カルボニルにおけるpopulation

| 配位子             | 結合 population |       |       |       | p <sub>π</sub> 軌道 popul. |       |
|-----------------|---------------|-------|-------|-------|--------------------------|-------|
|                 | Pt-CO         |       | C-O   |       | CO                       | CO    |
|                 | σ             | π     | σ     | π     |                          |       |
| Cl <sup>-</sup> | 0.610         | 0.343 | 0.748 | 0.652 | 1.470                    | 3.163 |
| Br <sup>-</sup> | 0.610         | 0.354 | 0.748 | 0.638 | 1.489                    | 3.173 |
| I <sup>-</sup>  | 0.576         | 0.341 | 0.748 | 0.577 | 1.559                    | 3.241 |
| NH <sub>3</sub> | 0.620         | 0.348 | 0.750 | 0.659 | 1.459                    | 3.149 |
| PH <sub>3</sub> | 0.568         | 0.359 | 0.752 | 0.627 | 1.502                    | 3.188 |
| CO              | 0.583         | 0.323 | 0.759 | 0.670 | 1.458                    | 3.146 |

1) 白金カルボニル結合における Pt-C および C-O σ 結合 population の配位子依存性は小さい。すなわち、配位子の影響は、配置の如何にかかわらず、σ 結合性に関しては小さい。2) CO をシス位配位子に置いたときのカルボニル Pt-C π 結合 population はいくらか小さい。しかし、C-O π 結合の方はほとんど影響を受けていない。3) I<sup>-</sup> をシス位配位子とする場合には、C-O π 結合 population が小さくなり、それに見合って C-O の P<sub>π</sub> 軌道 population の大きいことが認められる。4) したがって、白金カルボニル結合への配位子の影響は、シス位よりトランス位に対して著しい。ただし、I<sup>-</sup> 配位子がシス位カルボニルに対しても π 電子供与能を示すという結果は、注目に値する。

なお、白金メチル結合における Pt-C 全結合 population の配位子ならびにその配置依存性に関しては、系統的な変化は認められなかった。

表2 および表3に示した白金(II)メチルカルボニル錯体の C-O π 結合 population は、充ちた π 軌道に由来する bonding C-O π 結合 population と、最低空軌道である π\* antibonding 軌道に由来する antibonding C-O π 結合 population とに分けられる。それぞれの値を表4に示した。遊離の一酸化炭素分子における、充ちた π 軌道に由来する π (bonding) の C-O π 結合 population 計算値 0.861 と比較すると、配位子がトランスかシスかの配置、あるいはその種類に関係なく、0.872～0.879 とほぼ大差のない値をとることがわかる。それに対して、π\* antibonding 軌道に由来する antibonding C-O π 結合 population の方は、白金からの逆供与を受けて、一酸化炭素分子のようにゼロとはならないのであるが、さらにその値は配位子の種類に敏感であるという特徴も認められる。表2 および表3に示した C-O π 結合 population の配位子依存性は、とりもなおさず π (anti-bonding) population の配位子依存性であったわけであ

り、I<sup>-</sup> 配位子の π 供与能および CO 配位子の π 受容能が白金からの π 逆供与性を調節していることを、表4 からよくみてとることができる。

表4 *trans*(CO<sub>2</sub>,L)- および *cis*(CO<sub>2</sub>,L)-[Pt(CO)(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)L] 錯体の C-O π 結合 population に及ぼす配位子の影響

| 配位子             | <i>trans</i> (CO <sub>2</sub> ,L)錯体 |                | <i>cis</i> (CO)錯体 |                |
|-----------------|-------------------------------------|----------------|-------------------|----------------|
|                 | π(bonding)                          | π(antibonding) | π(bonding)        | π(antibonding) |
| Cl <sup>-</sup> | 0.878                               | -0.244         | 0.879             | -0.228         |
| Br <sup>-</sup> | 0.876                               | -0.254         | 0.879             | -0.243         |
| I <sup>-</sup>  | 0.872                               | -0.283         | 0.873             | -0.296         |
| NH <sub>3</sub> | 0.876                               | -0.240         | 0.878             | -0.219         |
| PH <sub>3</sub> | 0.873                               | -0.246         | 0.873             | -0.246         |
| CO              | 0.877                               | -0.188         | 0.878             | -0.209         |

白金(II)メチルカルボニル錯体の最高被占分子軌道 (HOMO) の軌道エネルギーおよび軌道係数を調べると、表5に見るように、それらも配位子の影響を敏感に受けていることがわかった。3種類のハロゲン配位子についてみると、トランス(CO<sub>2</sub>,L)錯体では、HOMO はメチル基炭素と白金との p-dσ 結合およびハロゲンと白金との p-dπ\* 結合よりもなっているが、ハロゲンが Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> となるに従い、メチル基あるいは白金 d 軌道の寄与が減り、ハロゲンの寄与が大きくなる。シス(CO<sub>2</sub>,L)錯体では、HOMO はハロゲンと白金との p-dπ\* 結合よりもなっているが、ハロゲンが Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> となるに従い、やはり白金 d 軌道の寄与が減り、ハロゲンの寄与が大きくなることがわかった。HOMO 軌道エネルギーもその順に高くなる。特にヨウ素配位子で顕著にあらわれるのは、ハロゲンの p 軌道準位が、白金の d 軌道準位に近づくためであると考えられる。

表5 *trans*(CO<sub>2</sub>,L)- および *cis*(CO<sub>2</sub>,L)-[Pt(CO)(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)L] 錯体の最高被占分子軌道に及ぼす配位子の影響

| 配位子             | <i>trans</i> (CO <sub>2</sub> ,L)錯体 |                 |                |                | <i>cis</i> (CO <sub>2</sub> ,L)錯体 |                 |                |       |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------------|----------------|-------|
|                 | 軌道エネルギー                             |                 | 軌道係数           |                | 軌道エネルギー                           |                 | 軌道係数           |       |
|                 | Pt                                  | CH <sub>3</sub> | L              | CO             | Pt                                | CH <sub>3</sub> | L              | CO    |
| (eV)            | d <sub>σ</sub>                      | d <sub>π</sub>  | p <sub>σ</sub> | p <sub>π</sub> | (eV)                              | d <sub>π</sub>  | p <sub>π</sub> |       |
| Cl <sup>-</sup> | -10.83                              | 0.40            | -0.69          | 0.26           | 0.44                              | -10.71          | 0.96           | -0.32 |
| Br <sup>-</sup> | -10.60                              | 0.24            | -0.60          | 0.23           | 0.69                              | -10.58          | 0.90           | -0.46 |
| I <sup>-</sup>  | -9.10                               | 0.04            | -0.26          | 0.15           | 0.97                              | -9.73           | 0.44           | -0.90 |

トランス(CO<sub>2</sub>,L)白金(II)メチルカルボニル錯体(ハロゲン配位子)における、白金とメチル、カルボニルならびにハロゲン配位子との軌道相関図を図1に示した。HOMO に占める白金 d 軌道とハロゲン p 軌道の重要性が、Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> の順に次第に入れ替わってくる様子、

## 研究述報

同時に HOMO 近傍の軌道エネルギーが不安定化していく様子、それが白金 d とハロゲン p 軌道エネルギーの接近のためひきおこされている様子、そして LUMO はカルボニルの反結合性  $\pi$  軌道 (CO 2 $\pi$ ) の寄与が大きく、ハロゲン間であまり違わない様子をみてとることができる。

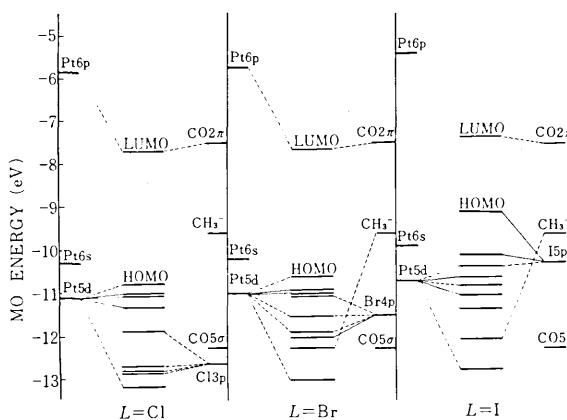


図1 トランス(CO,L)白金(II)メチルカルボニル錯体、  
[Pt(CO)(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)L](L=Cl<sup>-</sup>,Br<sup>-</sup>,I<sup>-</sup>)、の  
軌道相関図  
軌道間を結ぶ実線は軌道係数が0.75以上の寄与  
を、また点線は0.50以上の寄与を持つことを示す。

シス(CO,L)錯体も同様の傾向にあるが、ヨウ素配位子によるHOMO軌道エネルギーの不安定化は、トランス(CO,L)錯体ほどではなかった。

### 3.2 白金(II)アセチル錯体の結合性格

アセチル配位子平面と、白金(II)ならびに他の2配位子で作られる平面とが直交するように配置された、白金(II)アセチル錯体 [Pt(CH<sub>3</sub>CO)(PH<sub>3</sub>)L]に関する計算結果を、表6に示した。最も顕著な影響が認められるのは、 $\pi$ 受容性の大きいカルボニル配位子の場合である。他の配位子に較べ、 $\pi$ (Pt-C)が小さく、 $\pi$ (C-O)が大きく、白金のd $\pi$ 軌道populationが小さい。すなわち、白金とアセチル炭素との $\pi$ 結合性が弱められたとみることができる。配位子間の比較でいえば、白金-アセチル炭素結合はハロゲン配位子の方が強い。ただし、白金(II)メチルカルボニル錯体の場合(表2~4)と異なり、白金-アセチル結合 population(Pt-CとC-O)に見るI<sup>-</sup>配位子の影響は、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>配位子のそれと大差がない。

白金(II)アセチル錯体(ハロゲン配位子)の最高被占軌道は、次式にみると、白金-アセチル炭素の $\pi$ 結合、アセチルCOの $\pi^*$ 結合および白金-ハロゲン $\sigma$ 結合よりなっている。

表6 [Pt(CH<sub>3</sub>CO)(PH<sub>3</sub>)L]錯体の白金アセチル結合における結合populationと白金d $\pi$ 軌道population

| 配位子             | Pt-CO結合 popul |       |          |       | Pt 軌道 population |              |
|-----------------|---------------|-------|----------|-------|------------------|--------------|
|                 | Pt-C          | C-O   |          |       | d $\pi$ (xz)     | d $\pi$ (yz) |
|                 | $\sigma$      | $\pi$ | $\sigma$ | $\pi$ |                  |              |
| Cl <sup>-</sup> | 0.479         | 0.181 | 0.835    | 0.260 | 1.634            | 1.985        |
| Br <sup>-</sup> | 0.481         | 0.183 | 0.829    | 0.254 | 1.645            | 1.986        |
| I <sup>-</sup>  | 0.486         | 0.188 | 0.800    | 0.234 | 1.629            | 1.984        |
| NH <sub>3</sub> | 0.463         | 0.185 | 0.852    | 0.257 | 1.631            | 1.985        |
| PH <sub>3</sub> | 0.437         | 0.198 | 0.854    | 0.240 | 1.639            | 1.976        |
| CO              | 0.448         | 0.148 | 0.876    | 0.288 | 1.382            | 1.769        |

座標軸は、y軸上アセチル配位子平面、z軸上Pt(PH<sub>3</sub>)L平面を選んである。

$$\psi_{\text{HOMO}}^{\text{Cl}} = 0.24 \text{ Pt}(p_z) - 0.75 \text{ Pt}(dxz) + 0.29 \text{ C}(p_z) - 0.31 \text{ O}(p_z) - 0.32 \text{ Cl}(p_z)$$

$$\psi_{\text{HOMO}}^{\text{Br}} = 0.24 \text{ Pt}(p_z) - 0.70 \text{ Pt}(dxz) + 0.30 \text{ C}(p_z) - 0.31 \text{ O}(p_z) - 0.42 \text{ Br}(p_z)$$

$$\psi_{\text{HOMO}}^{\text{I}} = 0.23 \text{ Pt}(p_z) - 0.49 \text{ Pt}(dxz) + 0.28 \text{ C}(p_z) - 0.27 \text{ O}(p_z) - 0.52 \text{ I}(p_z)$$

白金(II)メチルカルボニル錯体の場合(表5)ほどではないが<sup>3</sup>、白金(II)アセチル錯体(ハロゲン配位子)としては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の順に、HOMOに対する白金d軌道の寄与が減り、ハロゲンp軌道の寄与が大きくなっていることがわかる。

白金(II)アセチル錯体(ハロゲン配位子)における、白金とアセチルならびにハロゲン配位子との間の軌道相関図を図2に示した。HOMOが白金d、ハロゲンp軌道のほか、アセチル炭素p $\pi$ 軌道などからなるのに対して、LUMOはそれと対称性を異にし、共通して、白金d、ハロゲンp軌道のほか、アセチル炭素p $\sigma$ 軌道を含む。LUMOおよびHOMO近傍の分子軌道には、白金(II)メチルカルボニル錯体(ハロゲン配位子)の場合(図1)と同様、ヨウ素p軌道の寄与が大きく、白金d、ヨウ素p軌道間の顕著な非局在化が認められる。しかしながら、軌道エネルギーにあらわれるその効果は、白金(II)アセチル錯体の方が白金(II)メチルカルボニル錯体よりも小さいことが注目される。

### 3.3 分子内アシリ化過程の量子化学的検討

金属アルキルカルボニル錯体が金属アシリ錯体に変わる過程としては、カルボニル配位子の挿入、アルキル配位子の移行および両配位子の協奏的変位の、少なくとも三つの可能性が考えられる。また、金属アルキルカルボニル錯体については、3.1節で考察したような四配位錯体のほか、三角両錐型五配位中間体の可能性も指摘され

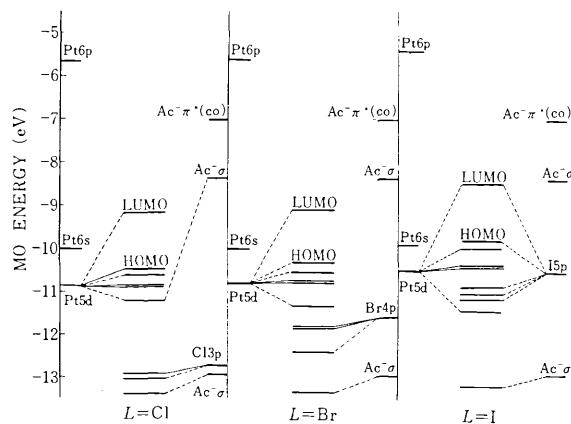


図2 白金(II)アセチル錯体、 $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO})(\text{PH}_3)\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) の軌道相関図  
軌道間を結ぶ実線は軌道係数が0.75以上の寄与  
を、また点線は0.50以上の寄与を持つことを示す。

ている。<sup>6)</sup> しかしながら、反応進行に関する配位子Lの効果は、原子の種類と数が同じで原子配置のみが異なる錯体の組、金属メチカルボニル錯体(原系物質)と金属アセチル錯体(生成物質)の比較から、分子内アシル化過程の微細な反応経路が決まらなくても、一般的に検討できると考えられる。

白金(II)メチカルボニル錯体  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PH}_3)\text{L}]$  から白金(II)アセチル錯体  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO})(\text{PH}_3)\text{L}]$ への全電子エネルギー変化が最も小さいのは、表7にみるように、ヨウ素配位子の場合であった。Mawbyらが示した分子内アセチル反応はトランス(CO,I)白金(II)錯体についてであった<sup>3)</sup>こと、 $[\text{Pd}(\text{p}-\text{NO}_2\text{Ph})(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ のカルボニル化による $[\text{Pd}(\text{p}-\text{NO}_2\text{Ph}\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ 生成反応は、機構が複雑であるけれども、みかけの速度定数  $10^4 k_{\text{obs}}/\text{s}$  は  $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  の順に、1.15, 1.86, 10.7 であった<sup>6)</sup>ことと、表7の結果はよく調和しているといえよう。

ハロゲン配位子のなかでのヨウ素配位子の特徴を知るために、原系および生成物質の結合エネルギー(binding energy, 全電子エネルギーから構成原子による寄与を差引いて得る)を、表8にまとめた。明らかに、アセチル錯体での配位子依存性は小さく、またメチカルボニル錯体でヨウ素配位子のみ特異的に不安定である。すなわち、分子内アセチル化反応がヨウ素配位子のとき有利なのは、原系錯体の側が不安定なためと考えられる。同様の傾向は、図1と図2のHOMO軌道エネルギーについて認められる。

ところで、白金(II)メチカルボニルヨウ素錯体の特徴

表7 白金(II)メチカルボニルおよびアセチル錯体の全電子エネルギー差 (eV)

| (CO,L)<br>配位子 | L | $\text{Cl}^-$ | $\text{Br}^-$ | $\text{I}^-$ | $\text{NH}_3$ | $\text{PH}_3$ | CO   |
|---------------|---|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|------|
| トランス          |   | 6.41          | 6.62          | 4.50         | 6.79          | 5.89          | 5.36 |
| シス            |   | 6.06          | 6.56          | 5.14         | 6.39          | 6.48          |      |

表8 白金(II)メチカルボニルおよびアセチル錯体のBinding Energy

| 配位子L          | (CO,L)配置 | Binding Energy (eV) |        |
|---------------|----------|---------------------|--------|
|               |          | メチカルボニル錯体           | アセチル錯体 |
| $\text{Cl}^-$ | トランス     | 56.47               |        |
|               | シス       | 56.12               | 50.05  |
| $\text{Br}^-$ | トランス     | 55.82               |        |
|               | シス       | 55.76               | 49.20  |
| $\text{I}^-$  | トランス     | 53.03               |        |
|               | シス       | 53.66               | 48.52  |

は3.1節の解析によれば、1) ヨウ素のp軌道準位が白金のd軌道準位に近い(図1)、2) 一酸化炭素の $\pi^*$ 軌道エネルギーにも近く、カルボニル配位子への逆供与が大きい(表4)の2点に要約されよう。HOMO軌道エネルギーが浅いのは前者の要因によるものであり、それ自体結合エネルギーを小さくする要因の一つであるが、後者もまた明らかに原系錯体の不安定性に寄与する要因の一つであって、中心金属の種類によらぬヨウ素配位子の性質である。

このような配位子間あるいは中心金属との軌道エネルギーの整合性は、錯体触媒の選定上最も重要な基準の一つであって、メタノール酢酸プロセスにロジウムヨウ素錯体触媒が選ばれているのは、その意味で、まことに興味深いことと思われる。

(1976年10月1日受付)

#### 参考文献

- 1) M. Orchin and W. Rupilius, *Catal. Rev.*, 6, 85 (1972); A. Wojcicki, *Adv. Organometal. Chem.*, 11, 87 (1973)
- 2) D. Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 846 (1976)
- 3) C. J. Wilson, M. Green and R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1974, 421, 1293
- 4) G. W. Adamson and J. J. Day, *J. Organometal. Chem.*, 71, C17 (1974)
- 5) 斎藤泰和・岩柳隆夫, 生産研究 28, 440 (1976)
- 6) P. E. Garrow and R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 4115 (1976)