

## イリジウム錯体及びオスミウム錯体の酸素原子移動反応に対する理論的研究

(京大院工) ○石川 敦之、中尾 嘉秀、佐藤 啓文、榊 茂好

## 【緒言】

遷移金属錯体の関与する化学反応は多岐にわたっており、理論・実験の両面から研究が広く行われているが、そのような反応の1種である原子移動反応は有機合成・生物化学において重要な反応であるにもかかわらず理論的に未解明の部分が多い。

このような反応の例として、イリジウム錯体及びオスミウム錯体間の酸素原子移動反応が最近に報告された[1]。この反応は、イリジウム錯体とオスミウム錯体で反応速度に著しい差が見られることが特徴的であり、その原因を理論的に解明することは同種の原子移動反応を理解する上で重要である。本研究では上記の反応に対して DFT 法及び MP2、MC-SCF 法を用いて検討し、両錯体間での構造、電子状態の違いおよびその反応速度への影響を明らかにしたので報告する。

## 【計算方法】

本研究で取り扱う反応は、Ir(mes)<sub>3</sub> (mes=2,4,6-trimethylphenyl) と Ir(mes)<sub>3</sub>O 間および Os(ArN)<sub>3</sub> (Ar=2,6-diisopropylphenyl) と Os(ArN)<sub>3</sub>O 間の酸素原子移動反応である。計算は、現実系およびモデル系である Ir(Me)<sub>3</sub>、Os(NMe)<sub>3</sub> により行い、置換基等の効果を比較・検討した。

現実系、モデル系とも構造最適化は DFT(B3LYP)法により行い、エネルギーの評価は現実系に対しては DFT 法、モデル系に対しては DFT、MP2、CASSCF、CASPT2 法により行った。基底関数は、イリジウム、オスミウムには内殻電子に対しては Hay-Wadt および Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP を用い、またその他の典型元素には現実系の場合は、3-21G、モデル系の場合は 6-31G および cc-pvdz を用いた。

## 【結果と考察】

イリジウム錯体においては反応物、中間体、生成物、オスミウム錯体においては反応物の X 線構造が得られており、DFT 法による現実系の最適化構造はいずれの化合物においても良い一致を示している。

イリジウムの酸素原子交換反応は、中間体が低温下で単離できることから、comproportionation 反応に近いものと考えられる。現実系における気相でのエネルギー計算の結果を Figure 1 に示す。この結果から、イリジウムの酸素原子交換反応は温度・溶媒効果を考慮しない場合は中間体が安定となることが示唆される。また、電子相関の効果を検討するためモデル系に対するポテンシャル曲線を種々の post Hartree-Fock 手法により計算した(Figure 2)。その結果、中間体構造においては

HOMO-LUMO 間の静的相関が安定性に寄与していることが MC-SCF 法による自然軌道の解析から明らかとなった。また、DFT 法による計算は定性的にも妥当な結果を与えることが確認できた。

これらの結果から、イリジウム錯体の酸素原子交換反応は絶対零度下では comproportionation 反応となっていることが理論計算により示された。このような中間体の高い安定性は、反応物—中間体—生成物の構造変化が微小であり原子移動に伴う再配置エネルギーが小さいことが原因となっていると考えられる。その結果、エントロピー効果や溶媒などの条件を考慮しても反応障壁は非常に低いものと推察され、高い反応速度の理由となっている。

これに対し、オスミウム錯体の反応ではその反応速度が低いことから活性障壁の高い遷移状態を経由した交換反応であることが示唆されている。過去の研究により、モデル系による計算で遷移状態を求めることは困難であるとされていたが、本研究では現実系に対する DFT 計算によりその遷移状態を求めることができた(Figure 3)。この遷移状態での振動解析を行ったところ、酸素原子の交換に対する振動モードが大きな負の固有値を持つことが示された。また、原子移動における構造変化の観点からも、原子移動の再配置エネルギーが大きなものとなっていることも確認できた。

これらの結果から、イリジウム/オスミウム錯体における反応速度の差は主に分子構造の観点から説明することができることが明らかとなった。

## 【文献】

[1] K. C. Fortner, S. N. Brown et. al. , J. Am. Chem. Soc., 129, 588 (2007).

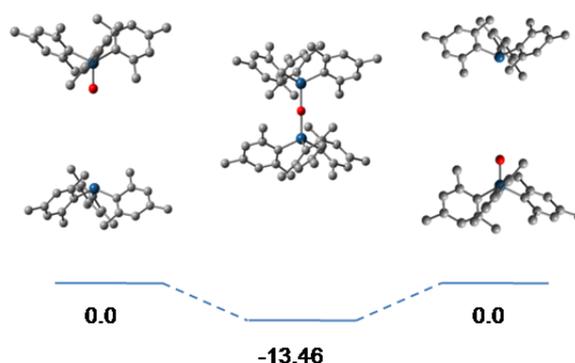


Figure 1. Energy profile (kcal/mol) for atom transfer reaction of Ir(mes)<sub>3</sub> complex.

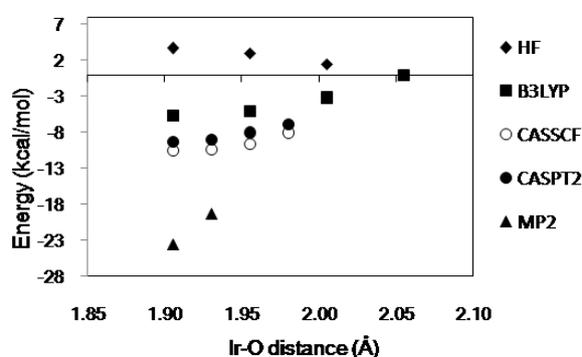


Figure 2. Potential energy curves in Ir-O separation for model complex Ir(Me)<sub>3</sub>.

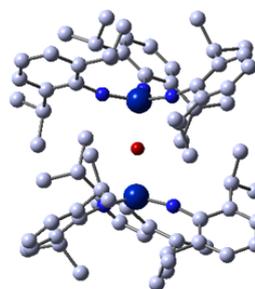


Figure 3. The structure of the transition state for oxygen atom transfer reaction of osmium complex.