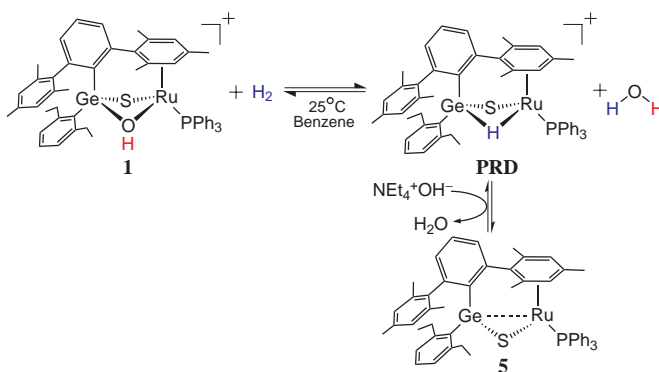


## ヒドロオキソ/スルフィド架橋ルテニウム-ゲルマニウム二核錯体による 水素-水分子の相互変換反応に関する理論的研究

(京大院工<sup>1</sup>・名大院理<sup>2</sup>) ○越智紀章<sup>1</sup>・松本剛<sup>2</sup>・中尾嘉秀<sup>1</sup>・佐藤啓文<sup>1</sup>・巽和行<sup>2</sup>・榎茂好<sup>1</sup>

**【緒言】** 生体内反応では常温常圧下で水素分子などの強い $\sigma$ 結合を活性化可能なことから、その活性中心を模倣する分子設計は触媒化学や有機金属化学、有機合成化学などの分野で興味を持たれている。特に、水素分子を活性化するヒドロゲナーゼの活性中心は鉄二核錯体あるいは鉄-ニッケル二核錯体であることが明らかにされたことから、ヒドロゲナーゼ模倣錯体の開発が盛んにおこなわれている。その1つに松本・巽らにより最近合成されたルテニウム-ゲルマニウム二核錯体  $[\text{Dmp}(\text{Dep})\text{Ge}(\mu\text{-S})(\mu\text{-OH})\text{Ru}(\text{PPh}_3)]^+$  **1** (Dmp=2, 6-dimesitylphenyl, Dep=2, 6-diethylphenyl)<sup>1,2</sup>がある。**1**の特徴として(i) 水素分子と水分子の可逆的な相互変換反応(Scheme 1)を効率良く起こすこと、(ii) ヒドロゲナーゼの活性化状態にも見られる $\mu\text{-H}$ を持つ錯体 **PRD** が生成されること、また (iii) **PRD** の $\mu\text{-H}$ はプロトンとして脱離して  $\text{Ru-S-Ge}$  三員環を持つ  $[\text{Dmp}(\text{Dep})\text{Ge}(\mu\text{-S})\text{Ru}(\text{PPh}_3)]$  **5** を生成することが挙げられる。本研究では反応経路を明らかにし、これらの特徴を電子状態に基づき解明し、ヒドロゲナーゼとの類似点や相違点を見出すことを目的とした。

Scheme 1



**【計算方法】** ONIOM(B3LYP:UFF)を用いて計算を行なった。基底関数には BS1 と BS2 の2種類を用いた。BS1 では Ru の内殻電子を Stuttgart-Dresden の ECP で置換え、価電子を(311111/22111/411)基底で記述した。H, C, O, P, S, Ge には 6-31G\*基底を用い、水素分子および $\mu\text{-OH}$ の H には p 分極関数を加えた。BS2 では Ru の内殻電子には BS1 と同じ ECP を用い、価電子を(311111/22111/411/11)基底で記述した。H, C, O, P, S, Ge には 6-311G\*基底を用いて、水素分子の H には p 分極関数を加えた。この BS1 は構造最適化に、BS2 はエネルギーの評価に用いた。溶媒(Benzene)の効果は PCM 法で取り込んだ。これらの計算は Gaussian03 で行なった。

**【結果と考察】** **1** は反応性の高い $\mu\text{-S}$  と $\mu\text{-OH}$ を含むことから $\mu\text{-S}$  で活性化される経路と $\mu\text{-OH}$  で活性化される経路の2つが考えられる。初めに $\mu\text{-OH}$ 側で反応が進行する経路について検討した。反応は $\text{H}_2$ の配位、H-H  $\sigma$ 結合の活性化と $\text{H}_2\text{O}$ の脱離段階の3つの段階を経由する(Fig. 1)。 $\text{H}_2$ の配位およびH-H  $\sigma$ 結合の活性化はそれぞれ6.3、6.9 kcal/molとわずかに吸熱的に進行し、**4**を与える。**4**から遷移状態

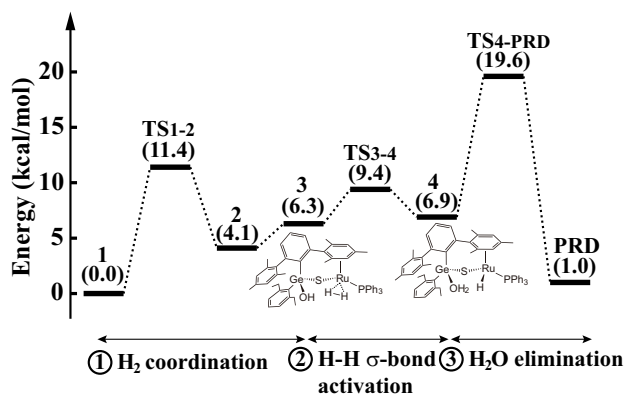
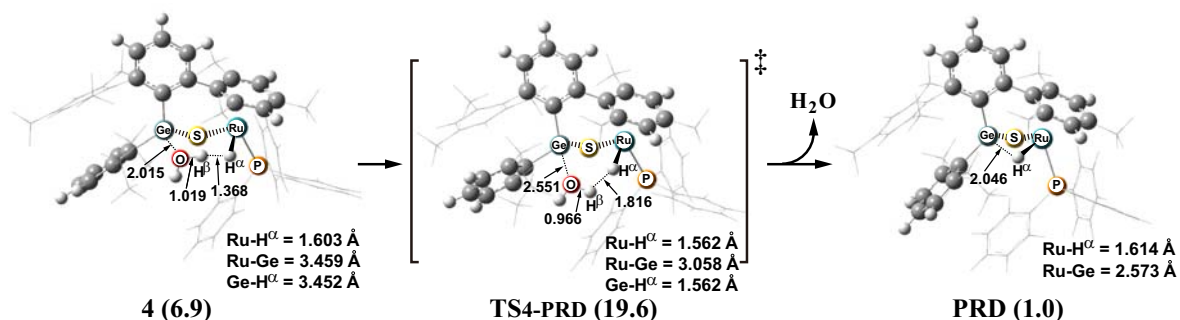


Fig. 1 Energy changes by the conversion from **1** to **PRD**.



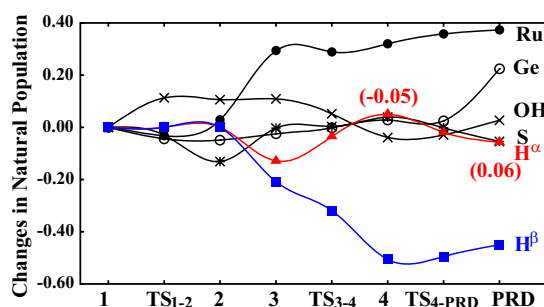
**Fig. 2** Geometry changes in H<sub>2</sub>O dissociation from intermediate **4**. In product **PRD**, the H<sup>α</sup> atom becomes bridging ligand.

**TS<sub>4-PRD</sub>** (Fig. 2)を経て Ge から H<sub>2</sub>O が脱離し、Ru-Ge 間に μ-H を持つ生成物 **PRD** が生成する。この過程が律速であり、活性障壁は 19.6 kcal/mol である。

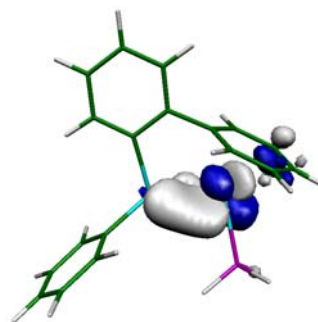
**PRD** は始状態 **1** と比べてわずかに 1.0 kcal/mol 不安定なだけであり、熱力学的に **1** とほぼ等価であることから、逆反応も容易に進行する。速度定数を見積もると  $2.63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  となり、実測値の  $2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  に近い値が得られた。一方、μ-S 側で反応する経路では、PPh<sub>3</sub> の脱離を伴う構造異性化を経るため、その活性障壁は 30.7 kcal/mol と μ-OH 側での反応よりも高く、この反応の進行は困難である。

Ge 原子の役割を検討するため Si 原子で置換した Si 類似錯体についても同様に Si から H<sub>2</sub>O が脱離する活性障壁を見積ったところ、30.8 kcal/mol と非常に高くなった。これは Ge-OH<sub>2</sub> 結合エネルギーが 26.6 kcal/mol に対して Si-OH<sub>2</sub> 結合エネルギーが 36.9 kcal/mol であり、Si-OH<sub>2</sub> 結合のほうが強固であるためと考えられる。したがって、Ge-OH<sub>2</sub> 結合の強さが反応の支配因子の 1 つであることが示された。

population 変化 (Fig. 3) から、**3** では水素分子から Ru への電荷移動が起こるため、H<sup>α</sup> と H<sup>β</sup> の population はともに減少するが、その後、H<sup>α</sup> はほぼ電気的中性に、H<sup>β</sup> はプロトン性になっていく。この結果から水素分子は heterolytic に活性化されていると言える。Ru に配位した H<sup>α</sup> はプロトンとして脱離し、**5** を生成することが報告されている。これはプロトンとして脱離すると Ru-Ge の σ 結合性軌道が占有軌道となり (Fig. 4)、H<sup>α</sup> 脱離後の Ru-Ge 二核錯体が安定になるためと考えられる。詳細については当日発表する。



**Fig. 3** Population changes in interconversion between **1** and **PRD**. The H<sup>α</sup> and H<sup>β</sup> represent H bound with Ru and H bound with μ-OH, respectively. The positive value represents increase in electron population, and vice versa. In parentheses is charge of H<sup>α</sup>.



**Fig. 4** Ru-Ge σ-bonding orbital of **5**.

- 【文献】** 1) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Itakura, N.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2458-2459.  
2) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 4835-4845.