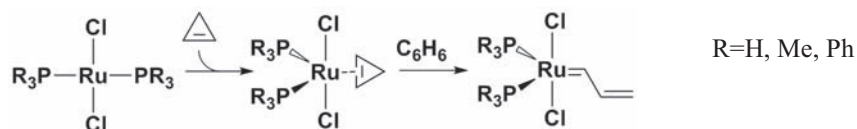


(京大院工) ○谷村 雄大, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榎 茂好

## 【緒言】

シクロプロペンの C-C 結合活性化反応(Scheme 1)は、飽和 C-C 結合がどのように金属と相互作用し反応していくのかという点で、また、生成物であるビニリデン錯体はブタジエンに似た共役構造をとるという点で分子科学的に興味もたれる。ビニリデン錯体はノルボルネンの開環重合反応の触媒となることから、応用化学的にも重要である。この反応は一般的に困難であり、報告例も限られているが、Grubbs らによって報告された  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  によるジフェニルシクロプロペンの C-C 結合活性化反応では、環状オレフィンの C-C 単結合が切断され、ビニリデン錯体が生成する<sup>1)</sup>。しかし、構造が似た  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  はこの C-C 結合活性化を行わない<sup>2)</sup>。本研究では、Ru(II)及び Ir(I)の環状オレフィン錯体を取り上げ、その C-C 結合活性化反応の理論的研究を行い、反応過程、反応性の相違とその理由を明らかにする。

Scheme 1.



## 【計算方法】

錯体として  $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2$  及び  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$  (R=H, Me, Ph)を、基質としてジフェニルシクロプロペンの代わりにシクロプロペンを計算に採用した。構造最適化には DFT(B3PW91)法を用い、基底関数は Ru と Ir の内殻電子を有効内殻ポテンシャルで置き換え、原子価電子に対して(311111/44111/411)を、Cl には 6-31+G(d)を、P、O 及び環状オレフィンの C には 6-31G(d)を、その他の C 及び H には 6-31G を用いた。エネルギー評価には DFT(B3PW91)法及び CCSD(T)法を用いた。また、ビニリデン錯体では多配置性が見られることから、CASSCF 及び CASPT2 計算を行った。CCSD(T)法によるエネルギー計算には、Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential (FOC-QCP)法を用いた<sup>3)</sup>。基底関数は Ru と Ir の原子価電子に cc-pVTZ-PP を、他の原子には cc-pVDZ を用い、Cl には分散関数を加えた。計算には Gaussian 03 を用いた。

## 【結果と考察】

シクロプロペンが Ru に  $\eta^2$ -配位し、シクロプロペン錯体  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_4)$  **1** を生成する。**1** は四角錐型構造をとり、シクロプロペンの C=C が Cl-Ru-Cl と平行に配位している。これは、C=C が P-Ru-P と平行に配位すると立体障害が大きくなる為である。C=C 結合長は、フリーのシクロプロペンに比べて  $0.11\text{\AA}$  長い。Ir(I)シクロプロペン錯体  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_4)$  **3** は  $\text{PR}_3$  とシクロプロペンが equatorial 面上にある三方両錐型構造をとり、P-Ir-P が曲がっている。

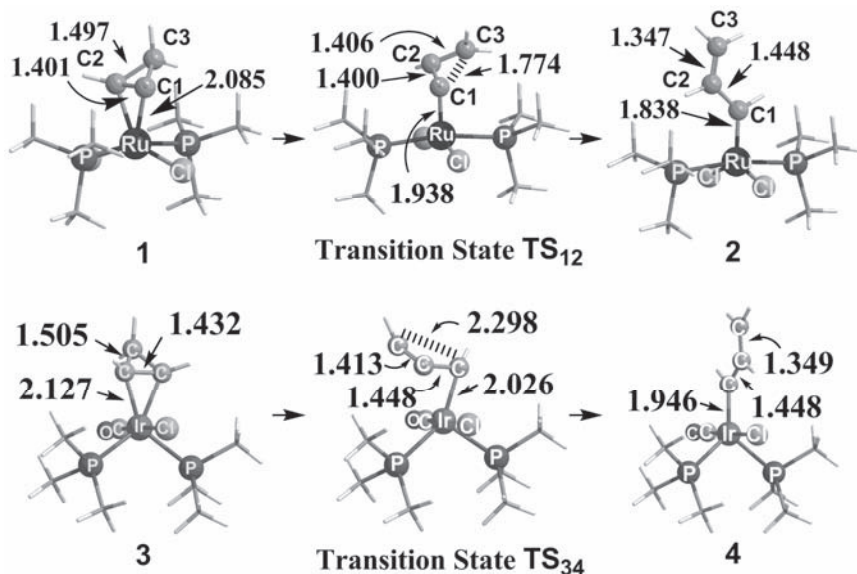


Figure 1. Ru(II)錯体及び Ir(I)錯体の構造変化

これはP-Ir-P角が減少することにより、d $\pi$ 軌道エネルギーが不安定になり、シクロプロペンへの $\pi$ -back donationが容易になる為である。この結果、C=C結合長は**1**より長くなっている。

Ru(II)錯体での遷移状態TS<sub>12</sub>では、シクロプロペンのC-C単結合は1.774 Åに伸長し、Ru-C1は1.938 Åに短くなっている。生成物のビニリデン錯体**2**ではRu-C1結合長がTS<sub>12</sub>と比べて、さらに0.11 Å短くなり、通常のRu-アルキル結合よりも短い。また、C1-C2結合長は1.448 Åであり、通常のC-C単結合よりも短くなった。Ir(I)錯体での遷移状態TS<sub>34</sub>では、C1-C3結合長が2.298 Åに伸長しているが、これはTS<sub>12</sub>での1.774 Åに比べて非常に長い。また、Ir-C1距離も2.026 Åとなり、**3**よりは**4**に近い。従って、TS<sub>34</sub>は、TS<sub>12</sub>に比べて生成物寄りの構造である。このことから反応はRu(II)に比べて困難であることが示唆される。

生成系のビニリデン錯体にはブタジエン同様、Hartree-Fock instabilityが見られた。実際、MP2からMP4(SDQ)へ精度を上げて、Ru(II)錯体の反応熱( $\Delta E$ )は収束しない(Table 1)。CASSCF法によるHOMO-LUMO付近の自然軌道は、Ru(II)錯体、Ir(I)錯体共にブタジエンの $\pi$ 、 $\pi^*$ に似ている。2 $\pi$ と3 $\pi^*$ の占有数の和が約2であることから、**2 $\pi$ (HOMO)**から**3 $\pi^*$ (LUMO)**への励起電子配置が重要であることが示唆される。実際、CASSCF波動関数にはこの電子配置の寄与が大きい。自然軌道の占有数から、ビニリデン錯体はブタジエンに比べ、C1-C2結合が強くC2-C3結合が弱いことが示唆される。この結果は、C1-C2及びC2-C3距離に反映されている。金属-C1距離は**2 $\pi$ -3 $\pi^*$** 励起電子配置の存在にもかかわらず、二重結合性が残り、通常の金属-アルキル結合よりも短い。

Ru(II)錯体の活性障壁( $E_a$ )は、ホスフィン配位子PR<sub>3</sub>によらず、27 kcal/mol程度であり、27~29 kcal/molの発熱反応である(Table 3)。一方、Ir(I)錯体では、 $E_a$ が39~41 kcal/molと高く、反応熱は小さい。この結果は、Ru(II)錯体ではC-C結合活性化反応が進行するが、Ir(I)錯体では進行しないという実験結果の傾向と一致している。

Ru(II)錯体とIr(I)錯体の反応性の違いの原因については当日発表する。

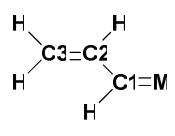
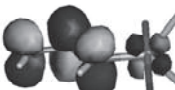
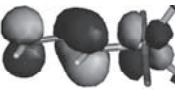
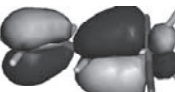

## References and Notes

- 1 M. R. Gagne and R. H. Grubbs, *Organometallics*, **11**, 3933 (1992).
- 2 S. T. Nguyen, L. K. Johnson, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3974 (1992).
- 3 Y.-y. Ohnishi, Y. Nakako, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1946 (2008).

**Table 1.** ビニリデン錯体(R=H)の活性障壁  $E_a$  (kcal/mol)および反応熱 $\Delta E$  (kcal/mol)

Method	Ru(II)		Ir(I)	
	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$
DFT	29.5	-19.6	47.3	-1.8
MP2	42.6	-25.8	43.2	-0.4
MP3	34.4	-14.7	52.8	-1.9
MP4(DQ)	36.7	-26.4	49.9	-1.7
MP4(SDQ)	32.9	-31.3	46.6	-3.4
CCSD	29.2	-30.0	48.4	-1.7
CCSD(T)	26.0	-28.9	41.1	-3.3

**Table 2.** ビニリデン錯体及びブタジエンの自然軌道の占有数

	Ru(II)	Ir(I)	ブタジエン
			
 4 $\pi^*$	0.066	0.067	0.061
 3 $\pi^*$	0.156	0.161	0.119
 2 $\pi$	1.852	1.847	1.885
 1 $\pi$	1.925	1.926	1.935

**Table 3.** RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及び IrCl(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R=H, Me, Ph)の活性障壁  $E_a$  (kcal/mol)<sup>a)</sup> 及び反応熱 $\Delta E$  (kcal/mol)<sup>a)</sup>

R	H		Me		Ph	
	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$
Ru(II)	26.0	-28.9	27.3	-26.6	27.0	-28.8
Ir(I)	41.1	-3.3	39.5	-4.3	38.6	-7.2

a) CCSD(T)-calculated values