

2P093

## ONIOM 法によるウィルキンソン錯体のオレフィン水素化 反応機構の再検討

(神奈川大理) ○杉山香織, 高橋亮平, 松原世明

【緒言】 ウィルキンソン錯体  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  によるオレフィンの水素化反応は、最も代表的な触媒反応の一つとして知られている。その反応機構については、これまで様々な角度から研究され、触媒反応サイクルは、量子化学計算によっても解析された<sup>1)</sup>。20 年余り前、諸熊らは、量子化学計算により触媒反応サイクルを詳細に解析したが、量子化学計算を触媒反応サイクルに最初に適用した例であったため、配位子の置換基を H 原子で置き換えたモデル錯体を用い、また、構造最適化は HF 法で行い電子相関を考慮していない。したがって、配位子の置換基効果や電子相関を考慮することで、これまで考えられていた反応経路や律速過程が異なる可能性がある。そこで、本研究では、実際の配位子の置換基の効果と電子相関を考慮し、反応経路や律速過程について再検討した。

【計算方法】 計算は、GAUSSIAN03 プログラムを用いて行った。ウィルキンソン錯体  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  の Ph 基の置換基の効果を検討するため、ONIOM 法を用いた。中心部分は  $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_3$  とし、ホスフィン配位子の Ph 基は外側の部分に含めた。中心部分は電子相関を、外側は立体効果のみならず電子的効果も考慮するため ONIOM(B3LYP:HF) レベルで計算した。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。また、反応座標は、IRC 計算により確認した。熱力学的パラメータの計算は、振動数を用い、298.15 K で行った。

【結果と考察】 図 1 に示すように、ウィルキンソン錯体の活性種は二種類考えられる。*trans* では、Cl 配位子の *trans* 位の  $\text{PPh}_3$  配位子が脱離し、配位不飽和種が生成する。残った 2 つの  $\text{PPh}_3$  配位子は互いに *trans* である。一方、*cis* では、*cis* 位の  $\text{PPh}_3$  配位子が脱離し、残った  $\text{PPh}_3$  配位子は互いに *cis* である。*cis* の場合、互いに *cis* に位置する  $\text{PPh}_3$  配位子同士の間で立体反発によりエネルギー的に不安定であると考えられ、これまで *trans* による触媒反応サイクルが提案されてきた。しかし、 $\text{PPh}_3$  配位子の立体効果を調べたところ、 $\text{PPh}_3$

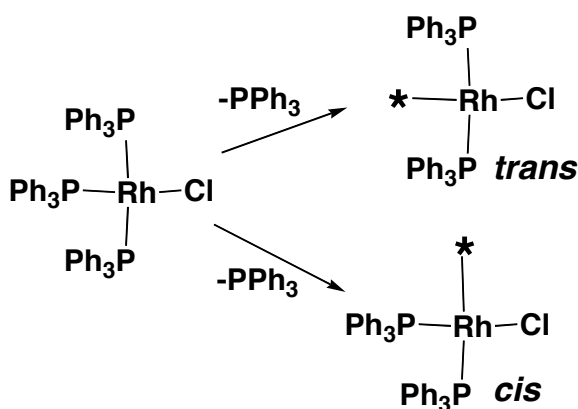


図 1. ウィルキンソン錯体の考えられる活性種

配位子同士の立体反発は小さく、むしろ *trans* よりも *cis* の方が 3.3 kcal/mol 安定だった。その理由は、平面である Ph 基は回転することで互いに立体反発を避けられることができ、さらに、互いに向き合った際のスタッキング相互作用によりエネルギー的に安定化するからである。また、*trans* よりも *cis* の方が反応に使用できる活性サイトの空間も大きいことが分かった。

そこで、*trans* および *cis* 両者について、触媒反応サイクルに存在する全ての中間体や遷移状態を構造最適化してエネルギープロファイルを求め比較した。図 2 に示すように、*trans* の場合は、これまで知られていたように、オレフィンの挿入過程に約 18 kcal/mol の大きなエネルギー障壁があり、この過程が律速だった。一方、*cis* の場合は、この過程に大きなエネルギー障壁はなく、エネルギープロファイル全体は滑らかだった。長年 *trans* による触媒反応サイクルがエネルギー的に有利であると考えられてきたが、この結果から、*cis* による触媒反応サイクルが必ずしもエネルギー的に不利でないことが分かる。むしろ、*cis* による触媒反応サイクルの方がエネルギー的に有利である。*cis* の場合にエネルギープロファイルが滑らかな理由について、PPh<sub>3</sub> 配位子の立体効果や電子的効果の観点から検討した。

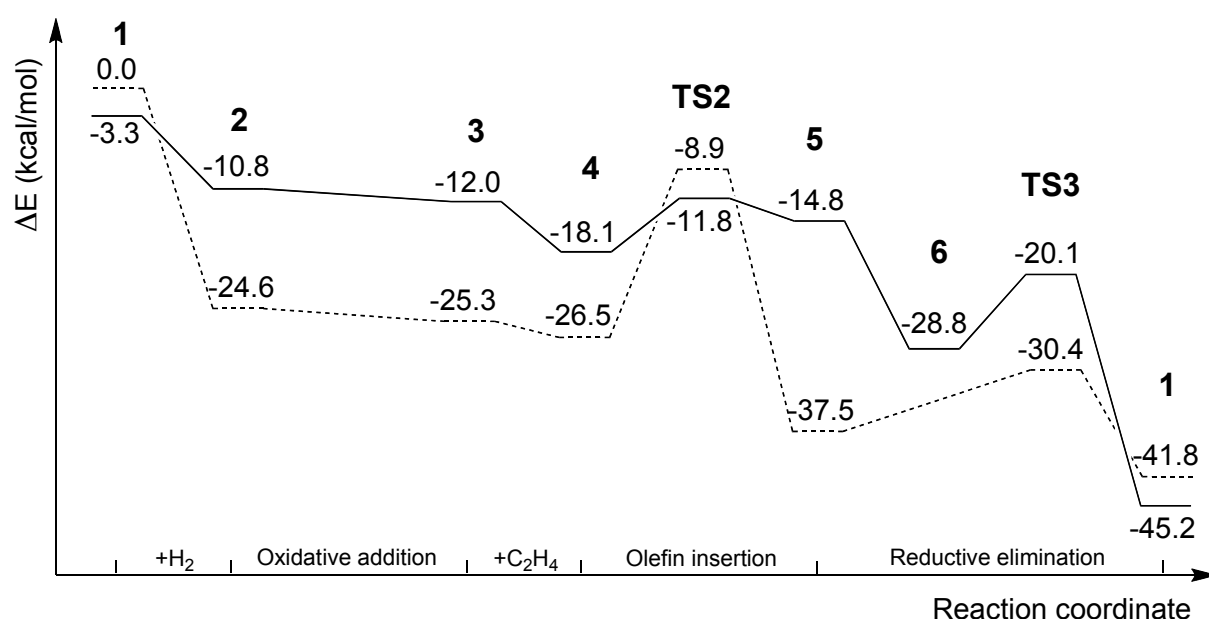


図 2. ONIOM(B3LYP:HF) レベルの活性種 *trans* および *cis* による触媒反応のエネルギープロファイル. 実線 : *cis*, 破線 : *trans*.

#### 【参考文献】

- 1) C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3773-3787 (1988).