

1P125

配位不飽和タングステン中心 ($W(CO)_5$) 上における $n-C_3H_8$ の三種類の σ -結合活性

(京都工芸繊維大学) Nur Syuhada binti Che Yob, 石川洋一

Three Types of σ -Bond Activation of $n-C_3H_8$ on Coordinatively Unsaturated Tungsten Center ($W(CO)_5$)

(Kyoto Institute of Technology) Nur Syuhada binti Che Yob, Yo-ichi Ishikawa

【序論】

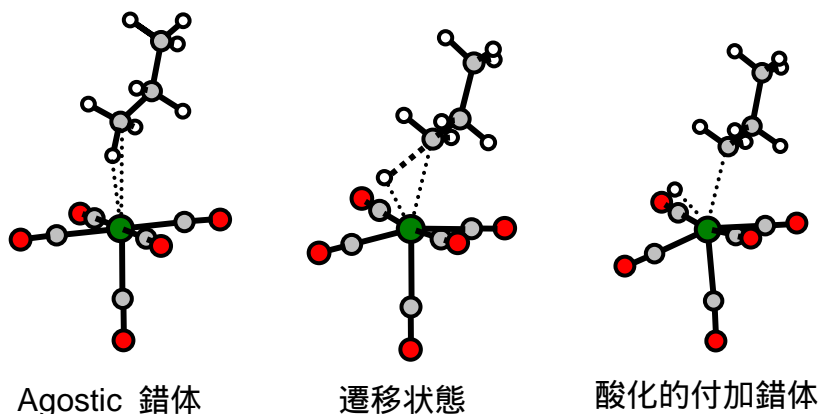
遷移金属錯体上における C-H 結合活性化は多くの触媒サイクルにおいて重要なステップであり、これまでに実験的にも理論的にも多くの研究がなされている。特に、気相における時間分解分光測定により、遷移金属中心へのアルカンの配位から結合切断に至る反応機構や反応エネルギーポテンシャルが明らかになってきた。タングステン中心 ($W(CO)_5$) の場合には、結合切断 (酸化付加錯体の生成) までは至らずに、agostic 錯体が室温において観測されている。¹⁾ この agostic 錯体は、後周期遷移金属 (Rh や Ir など) 中心の場合に観測されている酸化付加錯体²⁾の前駆体と考えられている。本研究では、タングステン中心 ($W(CO)_5$) と $n-C_3H_8$ のもつ σ -結合 (*primary*-C-H (*p*-C-H)、*secondary*-C-H (*s*-C-H)、C-C) の相互作用を理解するために、結合活性に至るポテンシャルエネルギー面を構築し、後周期遷移金属中心上における σ -結合活性と比較した。

【理論計算】

Hybrid DFT (B3LYP) を用いて、 $n-C_3H_8$ とタングステン中心 ($W(CO)_5$) および後周期遷移金属中心 (Pd、 $Rh(C_5H_5)CO$) の agostic 錯体から酸化付加錯体にいたるポテンシャルエネルギー面を構築した。まず、agostic 錯体、酸化付加錯体、およびその遷移状態の (Full Optimization を用いた) 構造最適化を行い、次に IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) により、反応系と生成系の確認を行なった。計算プログラムは Gaussian 09W を、基底関数は C、O、H に対しては 6-311+G(2d,p) を、遷移金属元素には擬ポテンシャルをもつ LANL2DZ を用いた。

【結果と考察】

$W(CO)_5$ 上に $n-C_3H_8$ が *p*-C-H で配位したときの agostic 錯体 (A-錯体)、酸化付加錯体 (O-錯体)、およびその遷移状態 (TS-錯体) の構造を右に示す。A-錯体においては、 $n-C_3H_8$ は η^2 -構造

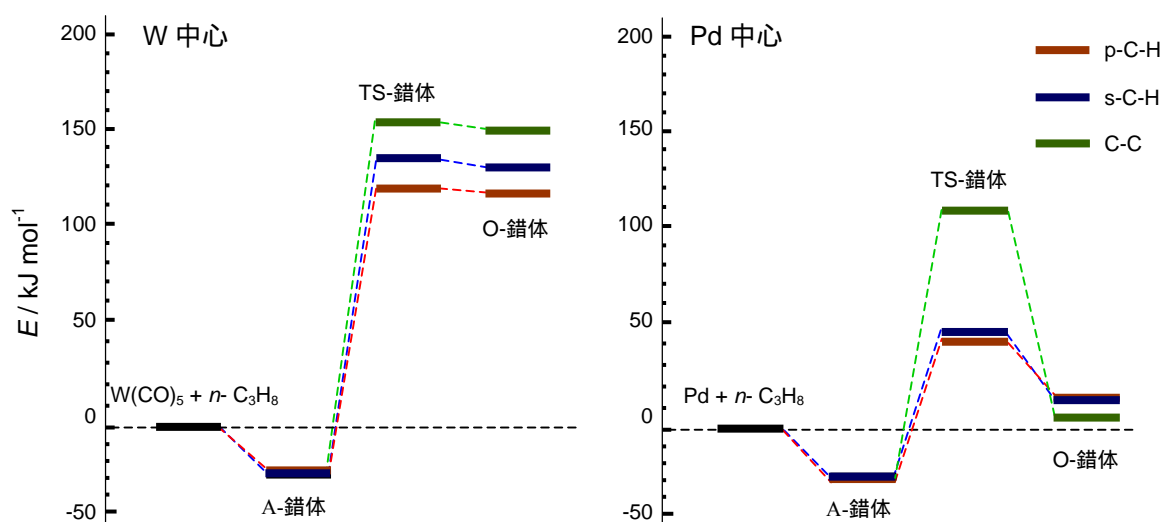


で配位しており、W-C-H 面は、二つの隣り合う equatorial-CO 軸を二等分している。C-H 結合活性の指標となる C-H 間距離を

reactants	$r(\text{C-H}) / \text{\AA}$			
	$n\text{-C}_3\text{H}_8$	A-錯体	TS-錯体	O-錯体
$\text{W}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8$	1.09	1.12	2.01	2.33
$\text{Pd} + \text{C}_3\text{H}_8$		1.11	1.69	2.49

右に示した。比較のために、Pd(0)に $n\text{-C}_3\text{H}_8$ が配位して作られる錯体の C-H 間距離も示した。TS-錯体における $r(\text{C-H})$ が、2.01 Å と 1.69 Å と大きく異なる。TS-錯体における $r(\text{W-C})$ と $r(\text{W-H})$ はそれぞれ 2.44 Å と 1.73 Å で、 $r(\text{Pd-C})$ と $r(\text{Pd-H})$ はそれぞれ 2.11Å と 1.54Å であり、Pd 中心はアルカンにかなり近づいていることが分かる。このことは、Pd がそれぞれの原子 (C と H) と結合を作りやすいことを示唆している。

σ -結合活性に関する W 中心 ($\text{W}(\text{CO})_5$) と Pd 中心 (Pd(0)) のポテンシャルエネルギー面を下に示した。p-C-H と s-C-H で配位する二つの agostic 錯体が見つけれられているが、 $\eta^2\text{-C-C}$ で配位する錯体は、まだ確認されていない。いずれの金属中心においても、p-C-H および s-C-H の結合解離エネルギー (BDE) はほぼ同じで、約 30 kJ mol^{-1} であった。C-C 交換 (p-C-H \leftrightarrow s-C-H) に必要な E_a は約 20 kJ mol^{-1} と考えられる。C-H および C-C 結合切断により生成する O-錯体は、一応安定に存在すると計算されたが、W 中心においては逆反応の E_a は数 kJ mol^{-1} と小さく、室温ではほぼ A-錯体に戻ると考えられる。それぞれの σ -結合活性の A-錯体からの反応障壁の高さは、W 中心の場合は、p-C-H に対し 146 kJ mol^{-1} 、s-C-H に対し 165 kJ mol^{-1} 、C-C に対して約 180 kJ mol^{-1} 、Pd 中心の場合は、p-C-H に対し 70 kJ mol^{-1} 、s-C-H に対し 74 kJ mol^{-1} 、C-C に対して約 140 kJ mol^{-1} と推算された。いずれの遷移金属中心でも、結合の切れ易さは p-C-H、s-C-H、そして C-C 結合の順であった。明らかに、Pd 中心は、W 中心に比べ、 σ -結合の切断を起こしやすいことを示唆している。



References

- 1) C. E. Brown et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2530 (1990). ; Y. Ishikawa et al. *Chem. Phys. Lett.* **150**, 506 (1988). 2) E. P. Wasserman et al., *Science*, **255**, 315 (1992).