

3P117

Rh(III)錯体における 1,4-Rh 転位反応機構に関する量子化学的研究
(埼玉医大¹, お茶大院², 中大理工³) ○土田敦子¹, 藁谷真衣子², 池田洋輔³, 高野紘一³, 小玉晋太郎³, 石井洋一³, 鷹野景子²

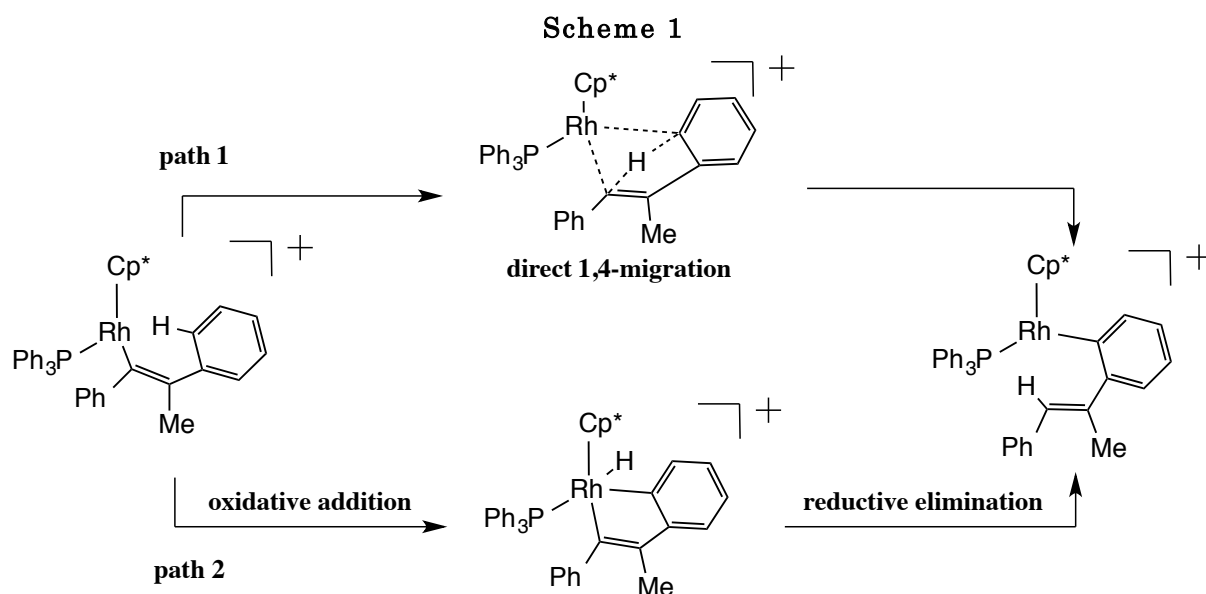
DFT study on 1,4-Rh migration in Cp*Rh(III) complex

(Saitama-Med Univ.¹, Ochanomizu Univ.², Chuo Univ.³.)

○ Noriko Tsuchida¹, Maiko Waragai², Yousuke Ikeda³, Koichi Takano³,
Shintaro Kodama³, Youichi Ishii³, Keiko Takano²

【背景】遷移金属触媒を用いた C-H 結合の活性化は、直接官能基を導入できる手法として有用であり、様々な中心金属を持った触媒の開発が進められている。最近、我々は Rh(III)錯体 [Cp*RhCl(Ar)(PPh₃)] と内部アルキンとの反応において、ロジウム-アリール結合間にアルキンが挿入したビニル錯体を生成したのち、C-H 結合活性化を伴い、ビニルからアリール基へ 1,4-Rh 転位が生じることを見いだした[1]。このような転位反応は、Rh(I)錯体上では広く知られているが、Rh(III)錯体では初めての例である。また、Rh(I)錯体における 1,4-転位反応は酸化的付加・還元脱離で進行することが報告されているが[2]、本反応の Rh の酸化数は大きく、さらなる酸化を受けることは考えにくく、Rh(I)とは異なる経路で進行している可能性がある。本研究では Rh(III)錯体の転位反応のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

【方法】[Cp*Rh(PPh₃)PhC=CMePh]⁺を計算対象とし、密度汎関数法を用いて、直接転位および酸化的付加・還元的脱離の2つの経路(Scheme 1)について追跡を行った。汎関数は B3PW91 を、基底関数は Rh には SDD をその他の原子 (C, H, P) には 6-31G(d,p)を使用した。得られた構造に対して、MP2 法でエネルギー一点計算を行った。計算プログラムには Gaussian09 を用いた。



【結果と考察】path 1 の追跡によって得られたエネルギーおよび Rh の NPA charge を Table 1 に示す。フェニル基上の移動プロトンが遷移状態において Rh 付近を経由してビニル基に移る経路が得られ、その活性化エネルギーは、B3PW91 および MP2 法によるエネルギー一点計算 (括弧内) に対してそれぞれ、23.5 (18.2) kcal/mol であり、生成物が反応物に比べて 5.7 (2.8) kcal/mol

安定であることが分かった。MP2 一点計算によるエネルギー評価では、活性化エネルギーが 20 kcal/mol を下回り、常温で反応しうるエネルギー値となった。また、NPA charge を見ると Rh の電荷は遷移状態でより減少（反応物で-0.24、遷移状態で-0.38）している。このことから、この反応経路は、構造的にも電荷分布においても、酸化を受ける機構ではないことが裏付けられた。

Table 1 path 1 の活性化エネルギーおよび、生成エネルギーと Rh の NPA 電荷変化

	Reactant	TS	Product
Energy (kcal/mol)	0 (0)	23.5 (18.2)	-5.7 (-2.8)
NPA charge of Rh	-0.24	-0.38	-0.24

path 2 は酸化的付加と還元脱離で進行し、酸化付加の後に準安定な中間体構造が存在すると考えられる。そこで移動プロトンの位置を反応物から生成物に変化する方向に変えながら、エネルギー極小構造の探索を行った。水素の配位位置として Rh を中心として Cp*環の trans 位に配位する経路と cis 位に配位する場合とが考えられる。はじめに trans 位に配位する探索を行った。その結果、最適化すると反応物に、TS 探索した場合には path 1 の TS と同じ構造となることが分かった。従って、trans 位に配位する経路は存在しない。次に、cis 位に転位する構造の探索を Rh-H の核間距離のほか、H の配位する角度にも着目して探索を行った。結果を Fig.1 に示す。

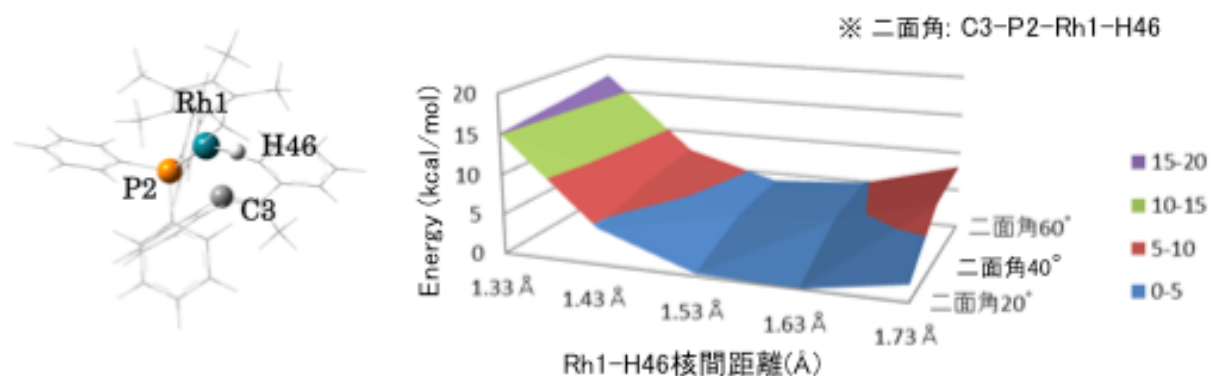


Fig. 1 移動水素原子の角度・距離変化に対するエネルギー変化

二面角の減少に伴い、エネルギーは安定化し、Rh-H の距離が 1.63 Å のところで最もエネルギーが低くなることが分かった。この点について、さらに H-Rh-P の角度を変化させ水素の位置を詳細に検討した。その結果得られたエネルギー極小構造と極大構造について構造最適化計算を行ったところ、構造はそれぞれ path 1 の遷移状態または生成物となり、H が Rh に付加した準安定構造を得ることはできなかった。従って、path 2 の経路は存在せず、Rh(III)錯体の転位は path 1 の直接転位で進行すると結論づけた。

[1] Ikeda, Y., Takano, K., Kodama, S., and Ishii, Y. (2013). *Chem. Commun.*, 49, 11104. [2] Sasaki, K., and Hayashi, T. (2012). *Tetrahedron: Asymmetry*, 23, 373.