

イリジウム二核錯体を用いる

第一級アルコールの酸化反応に関する理論的研究

¹奈良先端大・物質創成, ²近大・理工, ³奈良先端大・研究推進, ⁴JST さきがけ
○瀬川 実礼¹, 中井 英隆², 若林 知成², 畑中 美穂^{1,3,4}

Theoretical Study on the Oxidation of Primary Alcohol by Iridium Dimer Complexes

○Mirei Segawa¹, Hidetaka Nakai², Tomonari Wakabayashi², Miho Hatanaka^{1,3,4}

¹ Graduate School of Materials Science, NAIST, Japan

² Graduate School of Science and Engineering, Kindai Univ., Japan

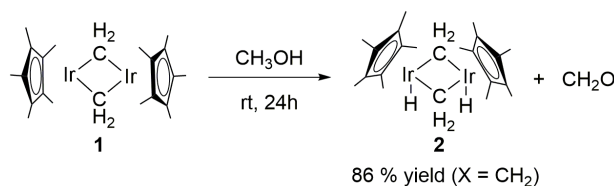
³ Institute for Research Initiatives, NAIST, Japan

⁴ JST PRESTO, Japan

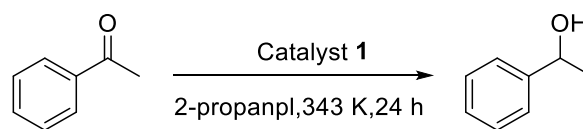
【Abstract】 Recently synthesized Iridium dimer complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_2)_2]$ (**1**) oxidizes primary alcohols to aldehydes under the mild condition. This reaction can be applied for the catalytic transfer hydrogenation of ketones in 2-propanol solvent. The reactivity of the catalytic transfer hydrogenation of ketones as well as the oxidization of alcohols depends on the ligands of Ir complexes. To understand the reason of the dependence, we investigated the reaction mechanism by using an automated reaction path search method, called the artificial force-induced reaction (AFIR) method. The oxidization of methanol by **1** proceeded concertedly and the electron of methanol transferred to the LUMO of **1**, whose major components were the 5d orbitals of two Ir atoms. The same reaction using other Ir dimer complexes, such as $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-X})_2]$ (X = CO, H), also took place concertedly, however, they required higher activation barriers and the products were less stable than the reactants. In the presentation, we will discuss the reason of the different reactivities.

【序論】

イリジウム二核錯体には、二つの Ir が CO や Cl、H で架橋された構造を持つものがよく知られているが、近年中井らによって初めて合成されたメチレン(CH₂)で架橋された Ir 二核錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_2)_2]$ (**1**)は、第一級アルコール溶媒中で、アルコールからアルデヒドへの酸化反応を起こし、錯体 **2** を高い収率で得るという特徴がある(Scheme 1)。¹ この反応の応用として、**1** を触媒、2-プロパノールを溶媒とすることで、ケトンから第二級アルコールへの触媒的還元反応が進行することも報告されている(Scheme 2)。² Scheme 2 の反応は、Ir 一核錯体を触媒として用いても全く進行せず(Table 1:Entry 1)、また Ir 二核錯体の場合、触媒能が配位子によって大きく依存するが(Entry 2-4)、その理由は明らかになっていない。そこで本研究では、Ir 二核錯体を用いるアルコールの酸化反応及びケトンの還元反応の機構を明らかにすることで、触媒能が配位子に依存する理由を明らかにする。



Scheme 1. The oxidation of methanol by iridium dimer complex¹



Scheme 2. The transfer hydrogenation of acetophenone in 2-propanol²

【計算方法】

反応経路の探索には、自動反応経路探索の一つである人工力誘起反応法を用いた。(計算レベル: M06L/Def2SV) 得られた近似局所安定構造及び遷移状態(TS)の構造最適化にはB3LYP-D3法を用いた。IrにはSDD有効内殻ポテンシャルを、他の原子の基底関数にはcc-pVDZを用い、溶媒効果をPCM法によって考慮した。なお、本計算方法を用いることで、**1**の結晶構造を精度よく再現できることを確認した。

【結果・考察】

まず、Scheme 1の反応機構を調べるために、**1**とメタノールから**2**とホルムアルデヒドを生成する反応に着目した。その結果、メタノールの二つのHは、**1**の各Irに対して協奏的に付加し、安定な生成物**2**が一段階の反応で得られることが分かった。この反応のTSにおけるHOMOに着目したところ、メタノールの占有軌道由来の成分と**1**の空軌道由来の成分の相互作用が確認できた(Figure 1)。このことから、Irの二つの5d軌道からなる空軌道がメタノールからの電子のアクセプターとなっていることが分かった。次に**1**の架橋配位子(CH₂)を変えた錯体[(η^5 -C₅Me₅)₂Ir₂(μ -X)₂] (X = CO, H)を用いて同じ反応のエネルギー変化を調べたところ、錯体**1**を用いた時よりも、高い反応障壁があり、なお且つ、生成物が反応物よりも不安定となることが分かった。

さらに、**1**を触媒とするアセトフェノンの還元反応の機構についても調べた(Figure 2)。発表では、Table 1の他のIr錯体を用いた場合の反応機構についても示し、Ir錯体によって反応性が大きく異なる理由について議論する。

Table 1. Catalytic performances of transfer hydrogenation of acetophenone on monomer and dimer Ir catalysts at 343 K

Entry	Catalyst	TON (24 h)
1	[Ir{ η^5 -C ₅ H ₄ (CH ₃)}(cod)]	0
2	[(cod) ₂ Ir ₂ (μ -Cl) ₂]	0
3	[(η^5 -C ₅ R ₅) ₂ Ir ₂ (μ -Cl) ₂ Cl ₂]	14
4	[(η^5 -C ₅ R ₅) ₂ Ir ₂ (μ -CH ₂) ₂]	80

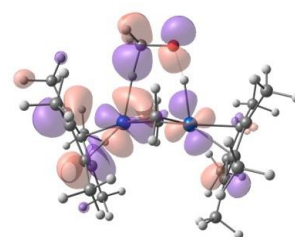


Figure 1. HOMO of the TS for the reaction between **1** and methanol

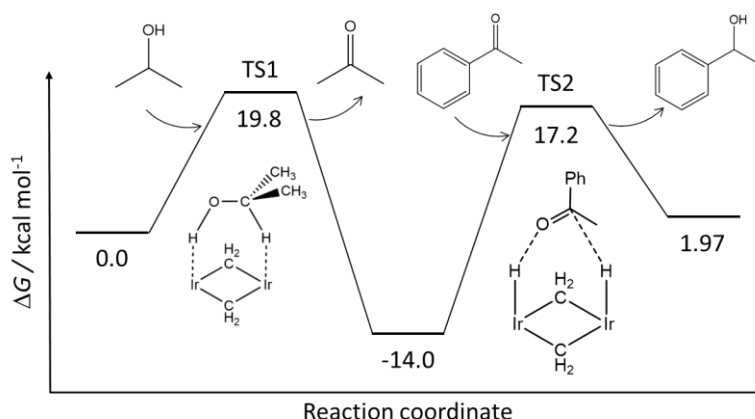


Figure 2. Gibbs free energy profile of transfer hydrogenation catalyzed by **1**

【参考文献】

1. H. Nakai, S. Nakano, S. Imai, K. Isobe, *Organometallics*, **2010**, 29, 4210.
2. S. Muratsugu, H. Nakai, M. Tada, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 16023.