

## 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた触媒的水素分解反応におけるアルキル基の効果に関するDFT計算

<sup>1</sup>東邦大薬, <sup>2</sup>星薬科大, <sup>3</sup>東大院工  
○坂田 健<sup>1</sup>, 菊池 将馬<sup>2</sup>, 結城 雅弘<sup>3</sup>, 中島 一成<sup>3</sup>, 西林 仁昭<sup>3</sup>

### DFT Study of the Effects of Alkane Substituents at Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes for Catalytic Oxidation of Molecular Dihydrogen

○Ken Sakata<sup>1</sup>, Syoma Kikuchi<sup>2</sup>, Masahiro Yuki<sup>3</sup>, Kazunari Nakajima<sup>3</sup>,  
Yoshiaki Nishibayashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University, Japan

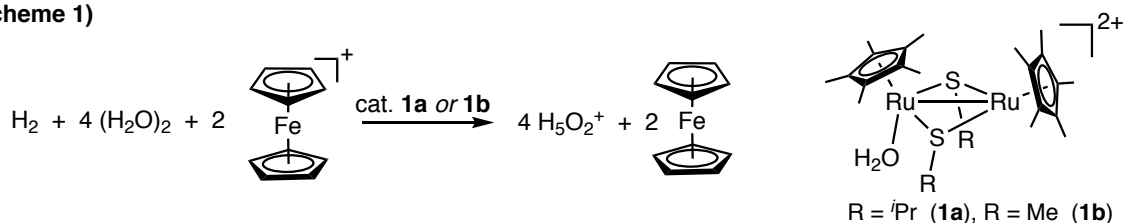
<sup>2</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hoshi University, Japan

<sup>3</sup> School of Engineering, University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** Thiolate-bridged diruthenium complexes bearing a triarylphosphine and pendent ethers on the thiolate ligand exhibit high catalytic activity for oxidation of molecular dihydrogen in protic solvents such as water and methanol under ambient reaction conditions. More recently, catalytic activity of dicationic thiolate-bridged diruthenium complexes bearing sterically bulky alkane substituents on the thiolate ligands [Cp\*<sub>2</sub>Ru(μ-SR)<sub>2</sub>Ru(OH<sub>2</sub>)Cp\*]<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub> (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) has been examined for the use of more simple and convenient thiolate-bridged diruthenium complexes. In the present study, we performed B3LYP-D3//B3LYP level DFT calculations in order to clarify the effect of sterically bulky alkane substituent on the thiolate ligands in the diruthenium complex.

**【序】** 硫黄架橋二核ルテニウム錯体が水溶液中での水素分解反応に対して高い触媒活性を示すことが見いだされて以降 [1], より単純なアルカンチオール配位子を有する二核錯体についても検討がおこなわれ, アルキル基にエーテル構造を導入した錯体 [2] のみならず, エーテル基をもたないジカチオン錯体 **1** についても触媒活性を有することが明らかになった [3]. その際, メチル基を導入した錯体 **1b** は活性が低かったのに対し, イソプロピル基を挿入した錯体 **1a** は高い活性を示したことから, 本研究ではアルキル基による反応性の違いを引き起こす要因を明らかにすることを目的とし, 次のモデル反応系を用いた DFT 計算による検討をおこなった (**Scheme 1**).

(Scheme 1)



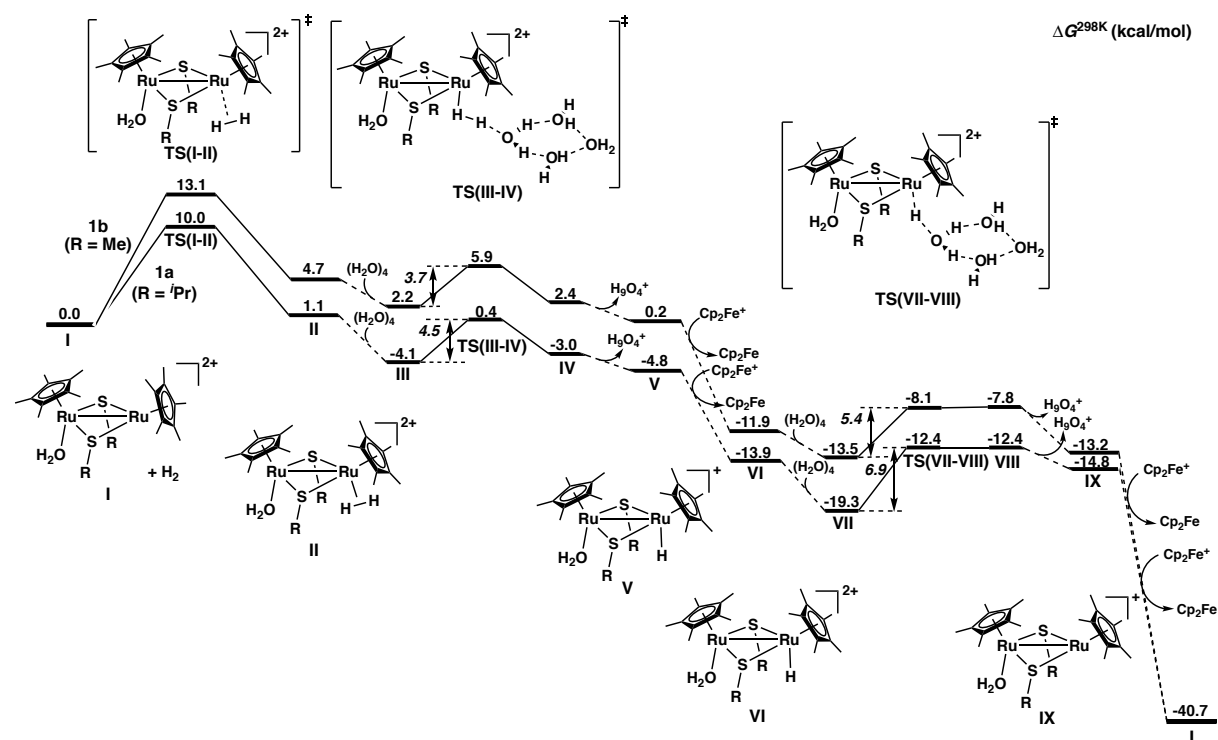
**【計算方法】** B3LYP 汎関数を用いた DFT 計算により構造最適化ならびに振動解析をおこなった. Ru 原子には内殻電子を ECP で置き換えた SDD, 他の原子には 6-31G(d) 関数系をそれぞれ基底関数として用い, IEF-PCM 法により水の溶媒効果を考慮した.

得られた構造に対して、分散力補正を加えた B3LYP-D3 レベルの一点計算をおこないエネルギーを見積もった。

**【結果・考察】** 触媒サイクルに沿ったエネルギーダイアグラムを **Figure 1** に示す。反応は、錯体 **1a** あるいは **1b** に対応する **I** に水素分子が配位した (**I** → **TS(I-II)** → **II**) 後、溶媒とみなした水クラスターによる脱プロトン化 (**III** → **TS(III-IV)** → **IV**, **VII** → **TS(VII-VIII)** → **VIII**) と、フェロセニウムカチオンによる酸化 (**V** → **VI**, **IX** → **I**) を繰り返すことで進行すると考えられる。 **1a** と **1b** のダイアグラムを比較すると、2つの脱プロトン化における活性化エネルギーの差よりも、水素分子が配位する過程の活性化エネルギーの差 (3.1 kcal/mol) の方が大きいことがわかった。このことから、活性の違いは水素分子の配位の過程に因るものであることが示唆された。

錯体 **I** において、メチル基の場合には **Cp\***配位子が横に寝ているため、水素分子が配位するにつれて **Cp\***配位子は上側に変位する必要がある。一方、イソプロピル基の場合には立体的な反発のために **Cp\***配位子が上側に立っており、水素分子が配位しても大きな構造的変位を伴わないことがわかった。水素分子の配位にともなう Ru-Ru 間距離の変化もイソプロピル基の方が小さいことを見いだした。

以上より、イソプロピル基のような嵩高い置換基の場合、**Cp\***配位子との立体的な反発のために水素分子の配位がより有利であり、このために活性が高くなっていることが示唆された。



**Fig. 1.** ギブスエネルギーダイアグラム (kcal/mol)

### 【参考文献】

- [1] M. Yuki, K. Sakata, Y. Hirao, N. Nonoyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4173–4182 (2015).
- [2] M. Yuki, K. Sakata, S. Kikuchi, H. Kawai, T. Takahashi, M. Ando, K. Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi *Chem. Eur. J.* **23**, 1007–1012 (2017).
- [3] M. Yuki, K. Sakata, K. Nakajima, S. Kikuchi, H. Sekine, H. Kawai, Y. Nishibayashi *Organometallics* **36**, 4499–4506 (2017).