

2P072 遷移金属錯体上の水素移動反応の電子的過程

(京大院工) 大西裕也, 中尾嘉秀, 佐藤啓文, 榊 茂好

【緒言】 遷移金属錯体を用いた触媒反応の素反応過程には、酸化的付加や還元的脱離、 β -水素脱離、 σ 結合メタセシスのように水素原子が移動する反応が多く含まれ、これらは触媒反応で重要な役割を担っている。我々は *cis*-RuH₂(PMe₃)₄ を触媒とした CO₂ 水素化反応¹⁾ について、DFT 法を用いて理論的に研究し、系中に微量の水が存在する場合と存在しない場合で、反応機構が異なることを明らかにした。水が存在しない場合は、Scheme 1 のような Ru-H 結合への CO₂ の挿入反応により C-H 結合が形成する。一方、水が存在する場合は、Scheme 2 に示した Ru から CO₂ へのヒドリド移動反応により C-H 結合が形成する。前者の挿入反応はよく知られている²⁾ にもある反応過程であるが、後者のヒドリド移動反応は、これまでに報告例が無く、その電子的過程には興味を持たれる。また、遷移金属錯体上で C-H 結合が活性化するような反応では、DFT 法が MP4(SDQ)法や CCSD(T)法に比べ活性障壁を過小評価するという過去の報告がある³⁾。そこで、後者のヒドリド移動過程でも、電子相関の効果が見られるかどうかを調べた。

【計算】 全ての構造は DFT 法により最適化した。Ru と P の内殻電子は、有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換えた。構造最適化では、Ru と P 以外の原子に 6-31G 基底系と 6-311G 基底系を用い、必要に応じて分極関数を加えた。また、エネルギー変化を評価するために MP2-MP4(SDQ)計算も行った。MP2-MP4(SDQ)計算は、Ru と P 以外の原子に対しては、6-311G 系と cc-pVDZ 系を用いた。

【結果と考察】 ヒドリド移動反応 (Scheme 2) は、CO₂ 挿入反応 (Scheme 1) に比べてエネルギー的に有利に進行する。この理由は次のように説明できる。挿入反応の構造 3 では Figure 1 に示したように、CO₂ の π^* 軌道が Ru の d 軌道と相互作用し、Ru-C 結合を形成している。C-H 結合ができるためには、ヒドリドの 1s 軌道が CO₂ の π^* 軌道と相互作用する必要があるため (TS₃₋₄)、Ru-C 結合を切るために大きなエネルギーが必要となる ($E_a = 7.1$ kcal/mol)。ヒドリド移動反応ではそのような軌道の変化は起こらず (Figure 2)、ヒドリドの占有 1s 軌道が CO₂ の非占有 π^* 軌道を求核的に攻撃する。この反応の活性障壁 (E_a) は DFT 法によると 2.1 kcal/mol であり、容易に進行することがわかる。これは、

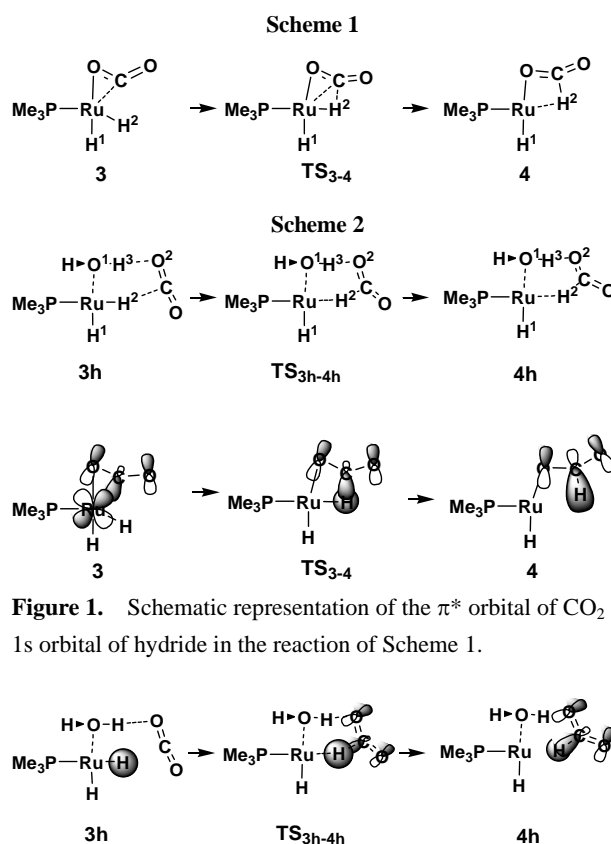


Figure 1. Schematic representation of the π^* orbital of CO₂ and 1s orbital of hydride in the reaction of Scheme 1.

Figure 2. Schematic representation of the π^* orbital of CO₂ and 1s orbital of hydride in the reaction of Scheme 2.

プロトン性の H^3 と O^2 の静電的な相互作用のため、 CO_2 の分極が進み、炭素原子上の部分正電荷が増大し、ヒドリドの求核攻撃を容易にするためである。更に、 H_2O と CO_2 が水素結合相互作用を形成することによって、錯体を安定化させていることも活性障壁を低くすることに寄与している。 H^3-O^2 間距離は、構造 **3h** では 2.065 \AA であったものが、構造 **4h** では 1.580 \AA となり、 H^3-O^2 間相互作用が強くなっていることがわかる。この相互作用の大きさをモデル化した錯体を用いて見積もったところ、構造 **3h** では 2.7 kcal/mol 程度であるが、構造 **4h** では 17.5 kcal/mol にものぼることが明らかとなった。

次に DFT 法と MP2-MP4(SDQ)法を用いて一点計算を行い、挿入反応とヒドリド移動反応のエネルギーを評価した。その結果、ヒドリド移動反応では、活性障壁を DFT 法が MP4(SDQ)法に比べて 0.8 kcal/mol 過小評価したのみである(Figure 4)のに対し、挿入反応は、DFT 法で $E_a = 7.1 \text{ kcal/mol}$ 、MP4(SDQ)法では $E_a = 17.6 \text{ kcal/mol}$ となった。また反応熱(ΔE)は、DFT 法で $\Delta E = 4.6 \text{ kcal/mol}$ であるのに対し、MP4(SDQ)法では $\Delta E = 17.9 \text{ kcal/mol}$ となった(Figure 3)。Scheme 1 の逆反応の活性障壁は、B3LYP と MP4(SDQ)の間にほとんど差が見られないことから、構造 **3** の安定性を見積もりに差が現れていることがわかる。現在、この点について更に高精度な計算を行い、検討を行っている。

MP2、MP3、MP4(D)、MP4(DQ)、MP4(SDQ)法でのそれぞれのエネルギーを比較すると、Scheme 1 と 2 のいずれにおいても、MP2 法と MP3 法が他から大きくずれた値を示した。

これにより MP 法により信頼できる値を得るためには、少なくとも MP4(D)法以上が必要であることが示された。また MP 法は基底関数効果も著しく、Scheme 2 の反応では CO_2 と H_2O 部分に cc-pVDZ 系を用いた場合は反応熱が、 $\Delta E_{MP4(SDQ)} = -5.6 \text{ kcal/mol}$ となり、DFT 法による値 $\Delta E_{B3LYP} = -5.6 \text{ kcal/mol}$ とほぼ同じ値となったのに対し、6-31G 系を用いた場合では、 $\Delta E_{MP4(SDQ)} = -1.7 \text{ kcal/mol}$ となり、DFT 法と 3 kcal/mol 程のずれを生じた。

(文献)

- (1) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344.
- (2) (a) Musashi, Y.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3867. (b) Hutschka, F.; Dedieu, A.; Eichberger, M.; Fornika, R.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432.
- (3) Biswas, B.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 3895.

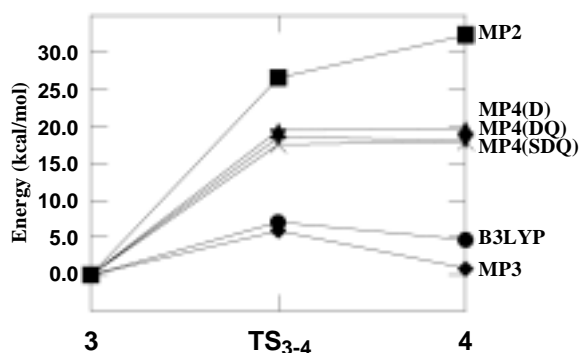


Figure 3. Energy profiles for the reaction of Scheme 1. The cc-pVDZ basis sets were used for all calculations.

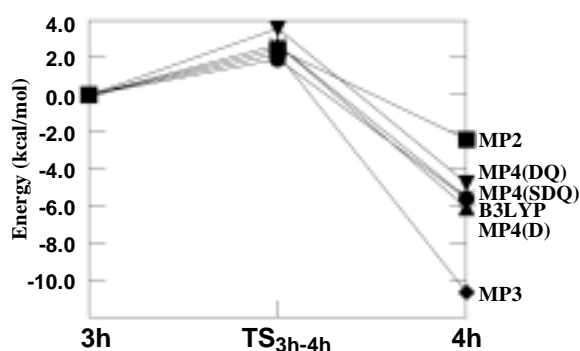


Figure 4. Energy profiles for the reaction of Scheme 2. The cc-pVDZ basis sets were used for all calculations.