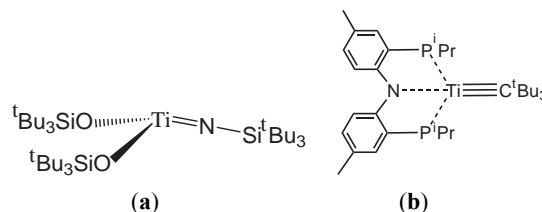


チタン(IV)イミド錯体の電子状態と C-H 結合活性化に関する理論的研究

(京大院工) ○越智紀章・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊茂好

【緒言】メタンをはじめとする飽和炭化水素は強固な C-H 結合(104kcal/mol⁻¹)をもつため化学的修飾は困難な物質であり、C-H 結合活性化は実験と理論の両面から盛んに研究されている。これまでの C-H 結合活性化の研究は主に homolytic な C-H 結合切断を経て進行する酸化的付加反応について行われ、heterolytic な C-H 結合切断を経て進行する反応についてはほとんど行われておらず、詳細は明らかでない。heterolytic な C-H 結合活性化を起こす錯体として、Scheme 1 に示すような金属-典型元素間に多重結合を持つチタンイミド錯体(a)とチタンアルキリダイン錯体(b)が実験的に報告されている^{1,2}。チタン以外の遷移金属を含む類似イミド錯体を用いても反応が進行することが実験的に報告されているが、配位子の違いによりメタンの C-H 結合活性化が進行しなくなるなど配位子が反応に与える影響が大きい。本研究では heterolytic な C-H 結合活性化反応がどのような特徴をもつか、反応に関与する金属-典型元素間結合の違いにより反応にどのような相違が生じるか、反応がどのような因子により制御されているか、を明らかにする。



Scheme 1.

【計算方法】構造最適化は DFT 法で行い、交換相関汎関数には B3LYP を用いた。基底関数には以下のように、Ti と Si、P の内殻電子を Hay-Wadt の ECP で置き換え、価電子はそれぞれ (541/541/311)と(31/1)、(31/1)で表し、C、N、O、H には 6-31G(d)、N に直接結合する Si には 6-31G(d)を用いた。N には diffuse 関数、反応に直接関与する H には p 分極関数を加えた。これを BS-1 とする。BS-1 は構造最適化と振動解析計算に用いた。エネルギーの評価については以下の BS-2 を用いた。Ti には f 分極関数を加えて価電子を (541/541/311/1) で表し、N には 6-311+G(d)、Ti と多重結合をつくる N と C に直接結合した Si、P は 6-311G(d)で表し、その他の原子は 6-31G(d)を採用した。エネルギーは B3LYP/BS-1 で計算した零点振動で補正した。以上の計算は全て Gaussian03 で行った。計算は a のモデルとして (Me₃SiO)₂Ti=NSiMe₃ **1** を、b のモデルとして (PNP')Ti ≡ CSiH₃ **2** (PNP'=N[2-(PH₂)₂-phenyl]₂) に対して行った。

【結果と考察】メタンが Ti に **1** に接近し、Ti に弱く配位した η²-C,H 型の錯体を形成する。その後、遷移状態 **TS1** を経由し、C-H 結合が切断されることで生成物 **PRO1** が生成する (Figure 1)。Alkylidyne 錯体 **2** の場合も同様の構造変化を経て進行するが、**TS1** における C-H 結合距離

Table 1. Binding energy (BE), activation barrier (E_a), and reaction energy (ΔE) of the C-H bond activation of methane by titan imido and alkylidyne complex. In parentheses are the energy of (H₃SiO)₂Ti=NSiH₃ **1**. (kcal/mol)

Method	Imido complex 1		
	BE	E_a	ΔE
DFT(B3LYP)	-5.8(-6.1)	15.8(16.5)	-22.5(-21.4)
MP2	-12.6(-12.3)	19.6(21.3)	-13.9(-11.3)
MP3	-10.0(-9.6)	14.7(15.4)	-34.1(-32.1)
MP4(DQ)	-10.8(-10.6)	19.8(21.0)	-23.3(-21.3)
MP4(SDQ)	-12.5(-12.2)	23.1(24.9)	-14.8(-12.1)
CCSD(T)	(-11.6)	(19.4)	(-19.2)
Method	Alkylidyne complex 2		
	BE	E_a	ΔE
DFT(B3LYP)	-5.1	8.9	-30.0
MP2	-14.8	4.8	-24.6
MP3	-8.8	6.8	-45.8
MP4(DQ)	-12.5	7.1	-31.3
MP4(SDQ)	-14.1	7.2	-27.7

BE = $E(\text{precursor}) - E(\text{sum of reactants})$, $E_a = E(\text{transition state}) - E(\text{precursor})$, $\Delta E = E(\text{product}) - E(\text{sum of reactants})$

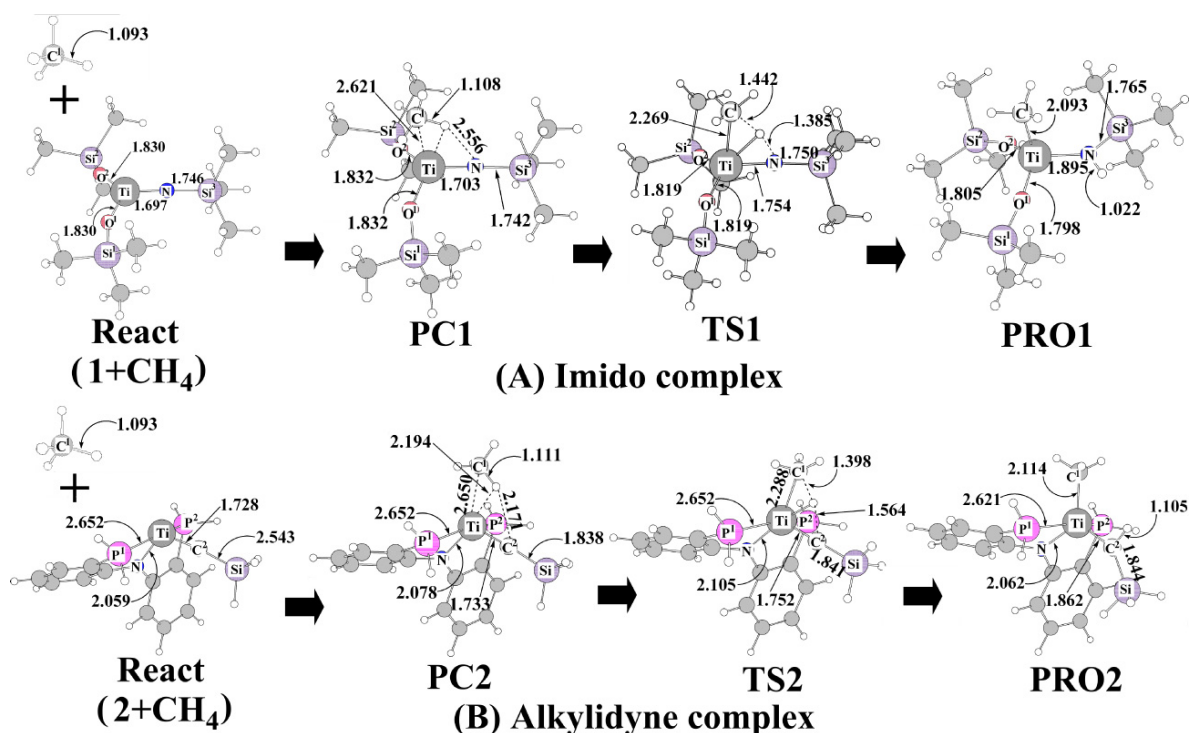


Figure 1. Geometry change in the C–H bond activation by titan imido and alkylidyne complexes.

は 1.442 Å であるのに対して、**TS2** では 1.398 Å であることから、**TS2** は early transition state であることがわかる。**PC1, 2** の安定化エネルギー(BE)は DFT 法では 5~6 kcal/mol であるが、MP2~MP4(SDQ)では 10~12 kcal/mol である。これは **PC1, 2** では分散相互作用が主要であり、DFT 法が分散相互作用を正しく評価できないためと考えられる。イミド錯体による反応の活性障壁(E_a)と反応熱(ΔE)は DFT と MP4(SDQ)の差が大きい。**1** の SiMe₃ 基を SiH₃ 基で置換したモデル **1'** について CCSD(T)計算を行ったところ、DFT 法と MP4(SDQ)法の中間の値であるが、やや DFT 法の結果に近い。アルキリダイン錯体 **2** については DFT 法と MP4(SDQ)法はよく似た結果を与えていた。以上の結果より、 E_a 、 ΔE を比較すると熱力学的にも速度論的にもイミド錯体よりもアルキリダイン錯体のほうが有利に進行することが示された。

C–H 結合活性化に伴う電荷分布の変化(**Figure 2**)から、反応の進行に伴い H は δ^+ 性に、CH₃ は δ^- 性になり、C–H 結合は heterolytic に切断されていることが示される。**1** と **2** の反応性の相違は Ti–N、Ti–C の多重結合に寄与する HOMO と Ti の d 軌道とのエネルギー差で理解できる。詳細については当日発表する。

【参考文献】

- 1) Bennertt, J. L., Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10696-10719.
- 2) Bailey, B. C., Fan, H., Baum, E. W., Huffman, J. C., Baik, M. –H., Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16016-16017.

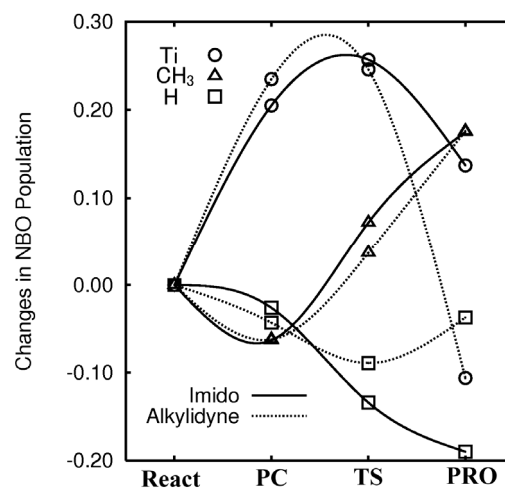


Figure 2. Population changes by the C–H σ -bond activation of methane by titan imido and alkylidyne complexes. A positive value represents an increase in population.