

4P064

Ru/Ge 二核錯体による水素分子の切断反応に関する理論的研究

(京大院工¹・名大院工²) ○出井丈也¹、中尾嘉秀¹、佐藤啓文¹、榎 茂好¹、
松本 剛²、巽 和行²

【Introduction】

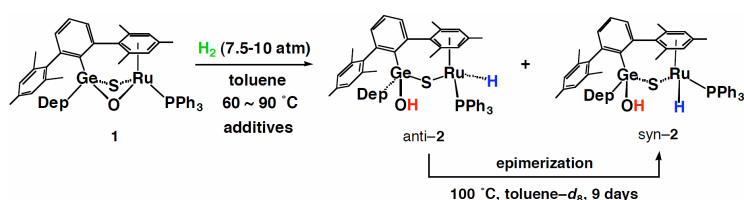
遷移金属錯体における水素分子の活性化は触媒化学や生化学において重要な反応の一つである。特に、金属酵素であるヒドロゲナーゼが水素分子分解や生成において触媒作用を持つことが発見されてから、その触媒作用を工学的にも利用するために様々な金属二核錯体が設計・合成されている。

そのモデル錯体の一つに異らによって合成された Ru/Ge 二核錯体があり、トルエン溶媒中水素 10 気圧下で水素分子が錯体中のルテニウムと酸素に結合する反応(Scheme 1)を見出した¹⁾。

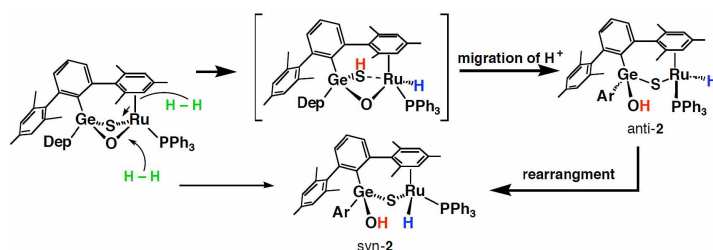
ここで、反応初期は anti 体が主生成物

となるが、最終的には syn 体が生成される。この anti 選択性を示すには水素分子がいったん Ru-S 部分で活性化され、その後 O 原子に移動する経路が考えられる。しかし、Ru-O 部分で水素分子が活性化され、直接 syn 体を生成する経路に比べると段階が多く、また実験的根拠も乏しい(Scheme 2)。

本研究では、水素分子の活性化反応過程について理論的研究を行い、速度論的また熱力学的に有利な経路を明らかにすることを目的とした。また反応過程における構造変化及び遷移状態の特徴から架橋原子やゲルマニウムの担う役割についても検討する。



Scheme 1



Scheme 2

【Computational details】

本研究では計算方法に (DFT/ONIOM) 及び (MP2/UFF) 法を使用し、DFT 計算の交換相関項には B3LYP 汎関数を用い、MM 計算には UFF 法を用いた。Ru の内殻電子を Christiansen の有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、原子価電子には(541/541/211)を用いた。Ge、S、及び P には d-分極関数を加えた LANL2DZ 基底関数を、活性化を行う水素については 6-311G(d,p)を使用した。それ以外の QM 計算を行った原子については 6-31G(d)を使用し、MM 計算を行った全ての原子については 6-31G を用いた。以上の計算には Gaussian 03 プログラムを使用した。

【Result and discussion】

初めに水素分子が Ru-S に接近し活性化される経路について検討した。この経路ではまず、水素分子が錯体に接近し前駆体を形成した。水素が分子状でルテニウムに配位するような安定構造は求まらず、ルテニウムと硫黄に近づいて行く遷移状態が得られた。この反応過程での活性障壁は 14.6kcal/mol で、水素分子はそれぞれルテニウムと硫黄に結合を形成して、中間体を与えた (Figure 1)。

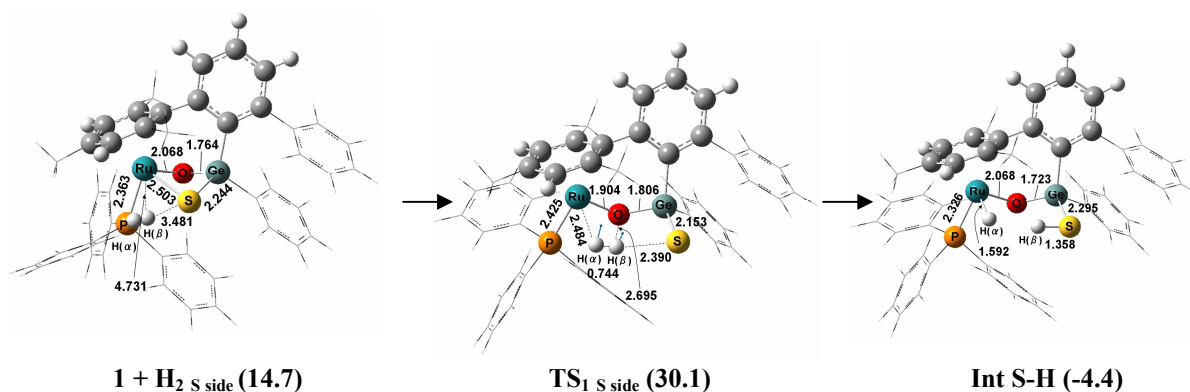


Figure 1. Heterolytic cleavage of dihydrogen molecule from S side

反応過程における原子の電荷の変化を見ると、ルテニウムと結合を形成する H(α) はヒドリド性を、硫黄と結合する H(β) はプロトン性を増しており、水素分子は Heterolytic に開裂したと考えられる (Figure 2)。また、遷移状態において硫黄の負電荷が大きく増えていたが、これはルテニウムの電子が酸素を経由して硫黄に流れたためであると考えられる。

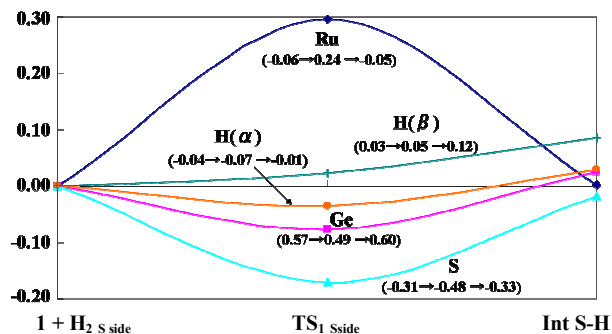


Figure 2. Charge Changes

その後、プロトンは硫黄から 22.1kcal/mol の活性障壁でオキソ配位子に移動し、生成物 anti 体を与えた。

続いて、水素分子が Ru-O に接近し活性化される経路について検討した。水素分子が錯体の酸素側から近づく前駆体を得られた。そのまま、ルテニウムと酸素に近づく遷移状態を経て生成物 syn 体を与えたが、活性障壁は 37.8kcal/mol と Ru-S による活性化に比べ非常に高く反応の進行は困難であった (Figure 3)。

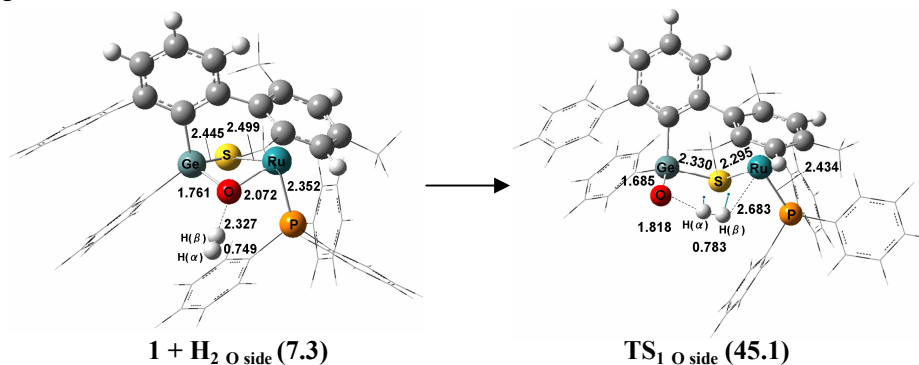


Figure 3. Heterolytic cleavage of dihydrogen molecule from O side

生成物の電荷を比較すると、anti 体に比べ syn 体の方が Ru-H のヒドリド性と O-H のプロトン性が大きい。Figure 3 に示す構造 syn-2 の H-H 間の距離も 2 Å 程度であり、水素結合を形成していると考えられる。ONIOM(B3LYP/UFF) で求めた相対エネルギーでは syn 体の方が 1.0kcal/mol の安定化を示したが、ONIOM(MP2/UFF) では 2.8kcal/mol の安定化が示された。最終的に得られる生成物が anti 体ではなく syn 体であった要因は、H-H 間の水素結合によるものと考えられる。

また、二つの経路において活性障壁に大きな差が生じたことは遷移状態での構造の違いによるものと考えられるが、詳細は当日のポスターにて示す。

【Reference】

- 1) Tatsumi, K. et al. Private communication.