

密度汎関数法を用いた三核ルテニウム錯体による

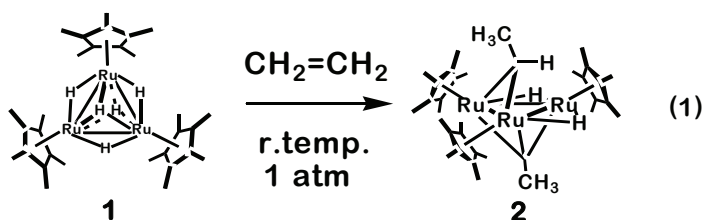
エチレンの炭素-水素活性化反応の解析

○大嶋 正人、鈴木 郁美、島 亘

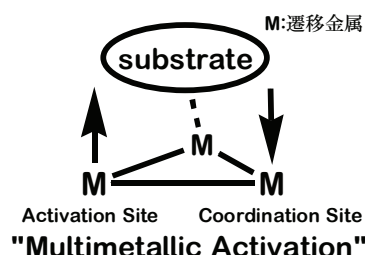
東京工芸大学工学部ナノ化学科 (〒243-0297 神奈川県厚木市飯山1583)

【緒言】

エチレンの C-H 結合はカルボニル基に隣接した α -水素のように隣接する官能基によって活性化されておらず、また分極も小さいため反応性に乏しいが、幾つかの報告例がある。三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** とエチレンとは穏やかな条件下で反応し、三核ルテニウム錯体 **2** を生成することが報告されている¹。



この反応ではエチレンの C-H 結合が熱力学的に強固な結合 (120kcal/mol) であるにもかかわらず、穏和な条件下で切断される。C-H 結合切断時には複数のルテニウム金属中心が協奏的にエチレンに作用する *Multimetallc Activation* と呼ばれる反応様式が提唱されており、二核ルテニウム錯体については密度汎関数法により検証し、この反応様式が妥当であることを以前報告した²。本研究では三核ルテニウム錯体を用いて C-H 結合の切断を同様に解析し、二核ルテニウム錯体の結果と比較した他、反応経路全体についても検証したので報告する。

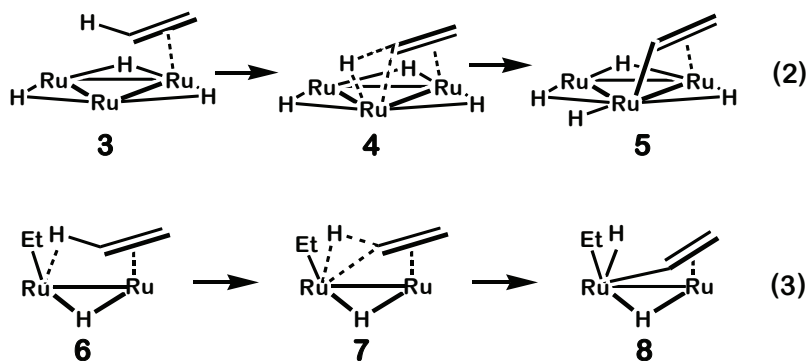


【方法】

計算は Gaussian03 を用い、密度汎関数法(B3LYP)に基底関数 LANL2DZ を組み合わせて実行した。また軌道間の供与-受容の相互作用は NBO5 により求めた。

【結果と考察】

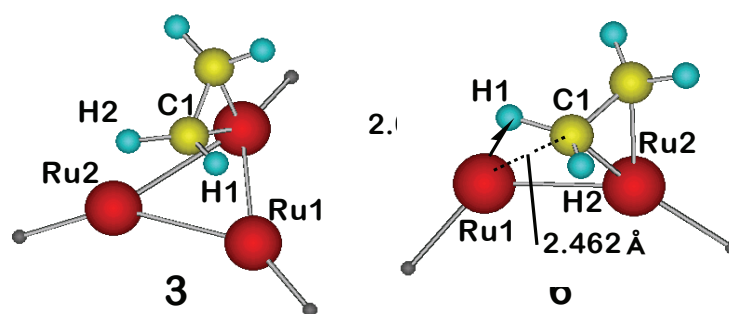
反応全体が長いので、二、三核錯体による C-H 結合切断のステップを中心に検討した。錯体 **1** から数ステップで得られる中間体 **3** から **5** への素反応の遷移状態 **4** の活性化エネルギーを算出したところ、 $\Delta G^\ddagger = 7.02$ [kcal/mol] と求められた(式2)。二核錯体の対応する素反応(式3)では $\Delta G^\ddagger = 8.10$



構造を見やすくするためルテニウムに結合している C_5Me_5 配位子は省略した

[kcal/mol] なので、三核錯体による C-H 結合切断反応の活性化エネルギーの方が低いことが分かった。

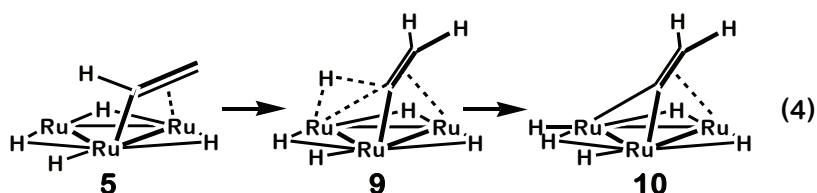
三核中間体 **3** と二核中間体 **6** の構造を右図に示した。中間体 **3** の原子間距離を測ったところ、Ru1⋯C1 の距離は 2.405 Å、Ru1⋯H1 の距離は 1.944 Å と、**6** よりも近いことが確認された。さらに **3** の Ru2⋯C1 = 2.397 Å、Ru2⋯H2 = 1.954 Å と、こちらも **6** の値よりも近いことがわかった。



中間体 **3**, **6** の電子の供与-受容の相互作用による安定化エネルギーを詳しく調べたところ、**3** では C1-H1 結合から Ru1 への電子供与により 43.31 [kcal/mol] 安定化していることがわかった。さらに、C1-H2 結合から Ru2 には 56.36 [kcal/mol] と求められ、二核中間体 **6** の 45.53 [kcal/mol] と同程度であった。先に述べた原子間距離と電子供与-受容の相互作用解析の結果から Ru1⋯H1、Ru2⋯H2 にはアゴスティック相互作用があると結論付けた。

一方、二核中間体 **6** の Ru1 から C1-H1 結合への電子供与による安定化エネルギーは 39.36 [kcal/mol] 程度であるのに対し、三核中間体 **3** では Ru1 から C1-H1 結合、Ru2 から C1-H2 結合への安定化エネルギーはそれぞれ 161.54、116.39 [kcal/mol] と非常に大きくなった。このように Ru1-C1、Ru2-C1 間は特に大きな相互作用があり、そのために、容易に C-H 結合切断が起きるものと考えた。

中間体 **3** から、C-H 結合切断により生じた中間体 **5** の架橋ビニル配位子は隣接する Ru2 により、ただちに C-H 結合が切断され中間体 **10** となる。中間体 **5** から



遷移状態 **9** への活性化エネルギーは非常に小さく 2.64 [kcal/mol] であった。この結果から式2の反応が起きてから速やかにもう一方の C-H 結合の切断が起きると考えられる。発表では中間体 **10** から最終生成物である三核ルテニウム錯体 **2** に至る経路についても併せて報告する。

参考文献

- 1) 竹森利郁学位論文、東京工業大学 (2000).
- 2) 「密度汎関数法を用いた二核ルテニウム錯体によるエチレンの C-H 結合活性化反応の解析」、伊藤雅治、鈴木真哉、松村一秀、大嶋正人、第86回日本化学会春季年会、1F4-49 船橋 (2006).