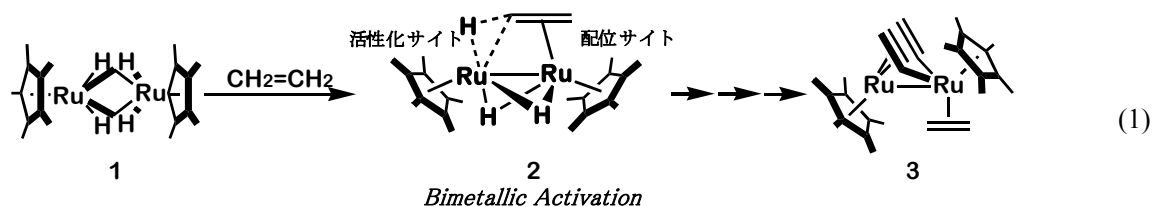


ルテニウム-イリジウム二核錯体と アセチレンおよびエチレンとの反応における選択性の解明

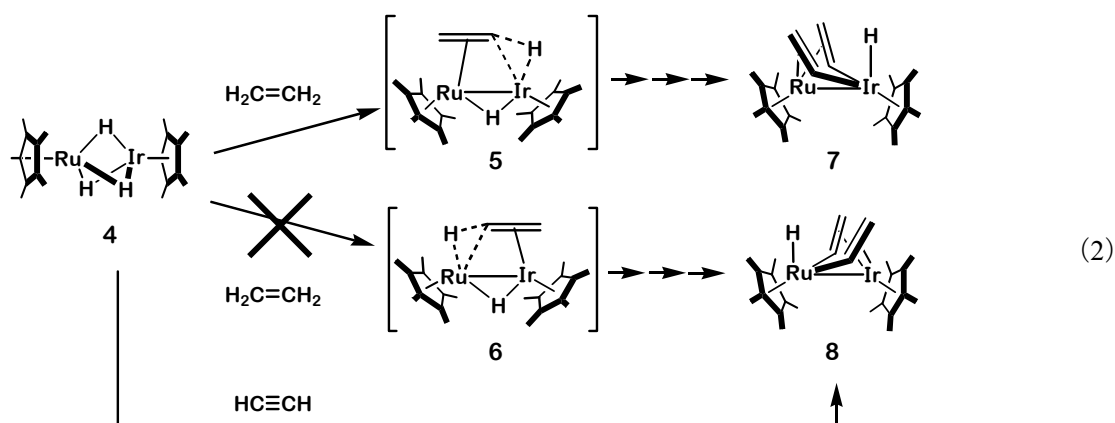
○松村 一秀、鈴木 真哉、大島 正人
東京工芸大学工学部 (〒243-0297 神奈川県厚木市飯山 1583)

【背景と目的】

複核錯体と有機化合物等の基質との反応では複核の金属中心が基質に同時に作用し、その協同効果により単核錯体では見られない複核錯体特有の反応が起こり得る、という視点から研究が進められ、多くの反応例が報告されている。¹ そのような例の一つとして二核ルテニウムヒドリド錯体とエチレンとの反応が報告されており、*Bimetallic Activation* と名付けられた二つのルテニウムがルテニウムがエチレンに同時に相互作用する遷移状態 **2** が提案されている^{1c} (式 1)。



我々は以前、密度汎関数法を用いて式 1 の反応を検討し、その遷移状態が *Bimetallic Activation* として提案された構造と合致することを示した。² また、異なる金属を組み合わせたルテニウム-イリジウム二核錯体 **4** とエチレンとの反応も同様な遷移状態を経て進行し、イリジウムが活性化サイトとなる遷移状態 **5** が、ルテニウムが活性化サイトとなる遷移状態 **6** に比べて 3.06 kcal/mol エネルギーが低く、**7** が選択的に得られることを説明した。



一方、**4** とアセチレンとの反応では **8** が選択的に得られることが報告されている。本研究では **4** とアセチレンとの反応を ONIOM 法によって解析したので報告する。

(1) (a) Omori, H.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 2270. (b) Suzuki, H.; Takao, T.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476. (c) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129. (d) Ohki, Y. and Suzuki, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3463. (e) Shima, T. and Suzuki, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 2420.

(2) 日本コンピューター化学会 2005 年度春季年会 2P14.

【実験結果と考察】

中間体及び遷移状態の計算は 二層の ONIOM 法で行った。ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子をシクロペンタジエニル配位子に換えたモデル構造を High Layer として B3LYP 法を用い、基底関数はシクロペンタジエニル基の C、H に 3-21G を、その他の原子には LANL2DZ を適用した。Low Layer には Dreiding を用いてメチル基の立体的影響を考慮した計算になるようにした。まず、二核錯体 **4** にアセチレン1分子が π 配位した中間体の構造を最適化したところ、ヒドリドの位置の異なる4つの異性体が収束した。そのうち最もエネルギーの低い **9** を示す。中間体 **9** はアセチレンと1つのヒドリド H3 がそれぞれ架橋配位し、ルテニウム、イリジウムに末端ヒドリド H1、H2 がそれぞれ配位した構造であった。遷移状態 **10** は **9** から H2-C2 結合が生成する過程に対応する 1 つの虚数振動 $i = 695$ を持つ構造として収束し、**11** は **9** から H1-C1 結合が生成する過程に対応する 1 つの虚数振動 $i = 835$ を持つ構造として収束した。遷移状態 **11** のモデル構造を用いた IRC 計算(B3LYP/LANL2DZ)により、金属-ヒドリドのアセチレンへの付加はシス付加であることを確認した。これにより **11** とビニル中間体 **12**、**10** と **13** がそれぞれ結びつくことが分かった。中間体 **12** のビニル基は Ru-C2 に σ 結合、C2=C3 がイリジウムに π 配位している構造で最終生成物 **8** と合致する。

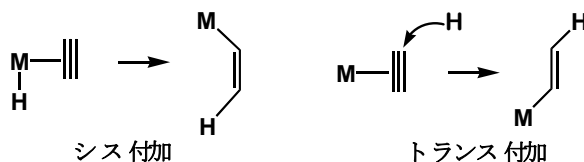


図1

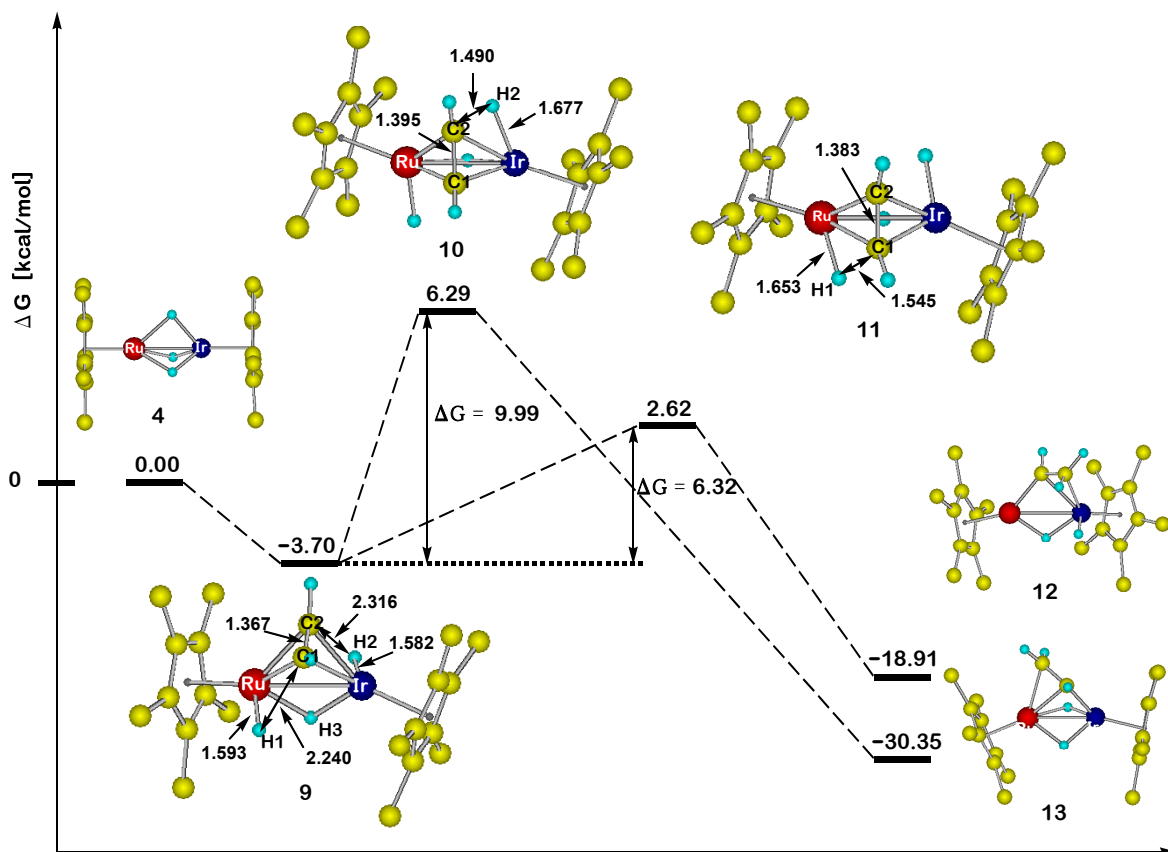


図 2