

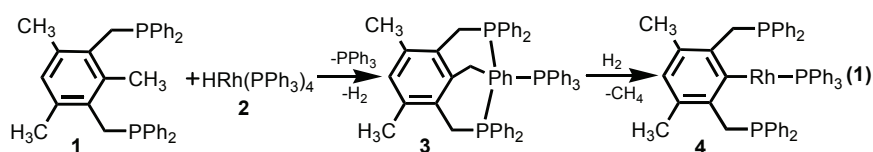
密度汎関数法によるホスフィド架橋ルテニウム二核錯体による 炭素-炭素結合開裂反応の解析

東京工芸大学工学部 (〒243-0297 神奈川県厚木市飯山1583)

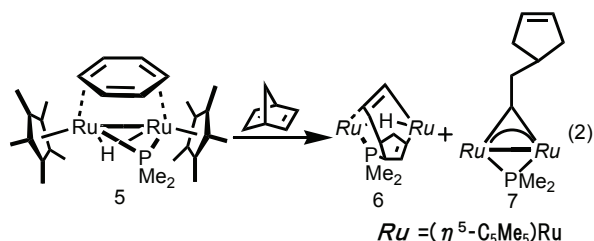
○大嶋 正人、武田るい

【序論】

遷移金属上で起こるC-C結合の切断を含む反応が近年いくつか報告されているが、その多くは歪みのある三員環や四員環構造などに限られている。1993年に Milstein らは式1に示すような単核ロジウム錯体 **2** を



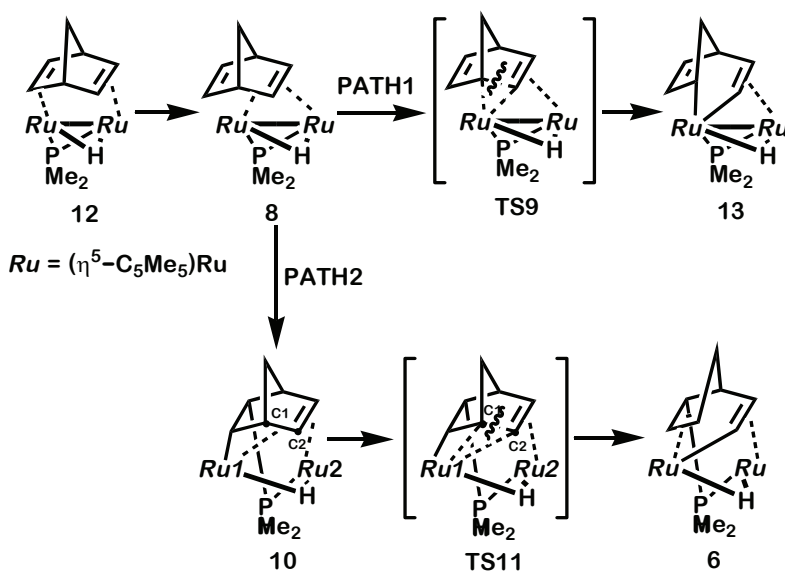
用いたC-C結合切断を報告した¹⁾。錯体 **3** のようにリンがロジウムに配位することでメチル基と金属中心との距離が近くなり、C-H結合の切断がまず起き、引き続いてC-C結合が切断されて **4** を生成したと解釈されている。また鈴木らは二核ルテニウム錯体 **5** を用いると加熱条件下でノルボルナジエンのC-C結合が



切断され、錯体 **6,7** が生成したことを報告した(式2)²⁾ 式2においても二つのルテニウムのうち、一方のルテニウム原子にC-C結合が近づけられることによって反応が進行したものと解釈できる。つまり、金属中心がC-C結合と相互作用するような反応場であれば、特に活性化されていない、いわゆる反応性が低いC-C結合でも反応し得ると考えられる。本研究では、密度汎関数法を用いてこの反応の詳細を検討し、反応経路について知見を得たので報告する。

【計算方法】

計算プログラムには Gaussian03 を用い、密度汎関数法(B3LYP)に、シクロペンタジエニル基の炭素、水素原子には 3-21G を、ルテニウム原子とノルボルナジエンに由来する炭素原子、水素原子、架橋配位子には LANL2DZ を、リン原子の基底関数には LANL2DZ に Diffuse 関数を追加した基底関数を組み合わせて構造最適化、振動計算、エネルギーをそれぞれ計算した。なお、ルテニウム上のペンタメチルシクロペンタジエニル基の5つのメチル基は簡略のために



Scheme 1

水素原子に置き換え、シクロペンタジエニル基として計算した。

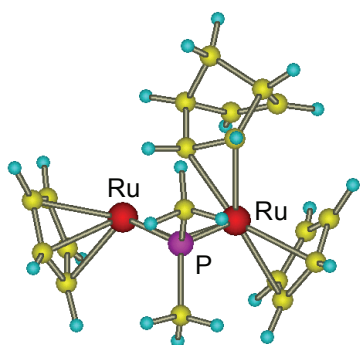


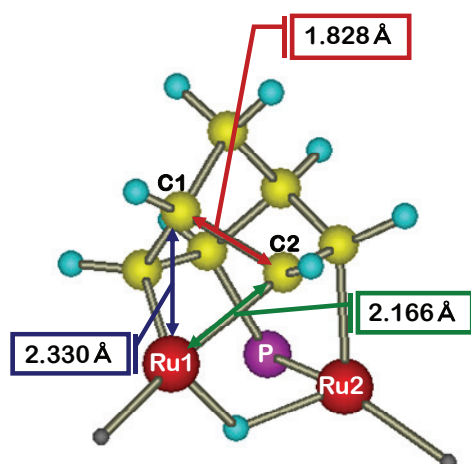
図 1

【結果と考察】

反応経路はスキーム1に示す PATH1 と PATH2 を検討した。当初は中間体 **12** から **8** のようにノルボルナジエンの二重結合が一方のルテニウムに配位するとC-C結合が他方のルテニウムに近づけられると予想し、**8** の異性体を種々検討したが、図1に示した一例のように、いずれもルテニウムとC-C結合が離れてしまい、C-C結合切断が進行する中間体としては不適切であった。

種々検討する過程で中間体 **10** のように架橋配位しているRu-P結合の一方がノルボルナジエンの二重結合に付加した構造が見つかった。スキーム1、図2に示す **10** はRu1-P結合が付加してRu1-C結合、P-C結合が生成し、ノルボルナジエンのもう一つの二重結合はRu2に配位している。中間体 **10** のRu1-C1、Ru1-C2間の距離はそれぞれ 2.528 Å、2.539 Åと近くなり、C1-C2の距離は単結合に相当する 1.590 Åであった(図2)。

C-C結合切断時の遷移状態TS11 は唯一の虚数振動 $294.7i$ を持つ構造として収束した。図3の矢印は虚数振動の方向を示しており、C1、C2上のベクトルは結合が切断される方向に向いていることがわかった。図4に示すように遷移状態 TS11 のRu-C1、Ru-C2間の距離は2.330 Å、2.166 Å、C1-C2の距離は1.828 Åとなり **10** よりもRu1-C1、Ru1-C2の距離はそれぞれ 0.198 Å、0.373 Å縮まり、C1-C2結合は0.238 Å伸びていることがわかった。また、**10** から TS11 への活性化エネルギーは 27.20 [kcal/mol] と求められ、やや大きい



TS11

図 4

値であるが、加熱条件下で進行する反応なので、許容であると考えた。以上より TS11 は **10** のC1-C2結合

が切断する過程に正しく対応する遷移状態だと断定した。ポスターセッションではこれらの詳細について報告する。

- 1) M. Gozin, A. Weisman, Y. B. David, and D. Milstein *Nature* 699 (1993).
- 2) 大木靖弘 東京工業大学 学位論文 (2000).

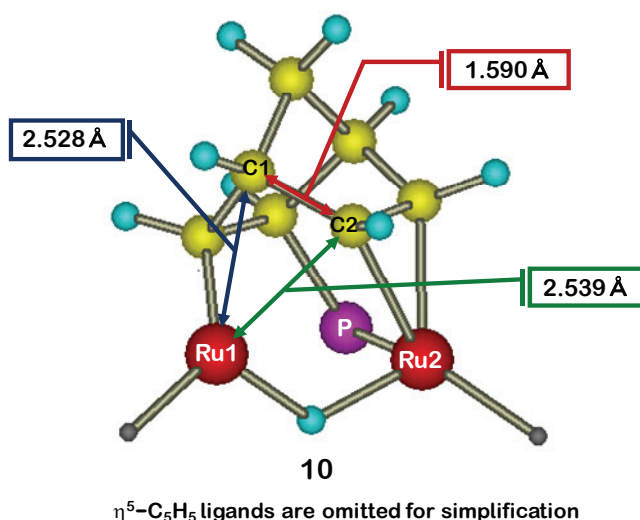


図 2

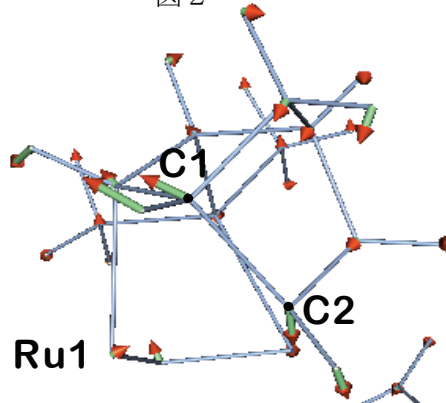


図 3