

硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた
水素分解反応に関する量子化学的研究

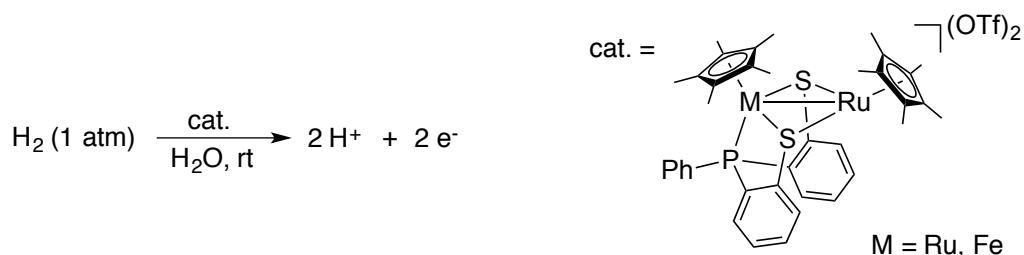
○坂田 健¹, 結城 雅弘², 中島 一成², 西林 仁昭²

¹星薬大, ²東大院工

sakata@hoshi.ac.jp

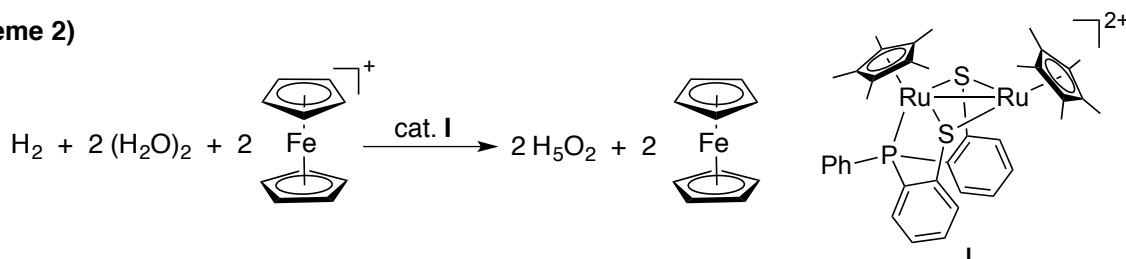
西林らは最近、硫黄架橋二核錯体が水溶液中での水素分解反応に対して高い触媒活性を示すことを報告した (Scheme 1) [1]。この反応は、水やメタノールといったプロトン性溶媒中で進行することを特徴とする。

(Scheme 1)



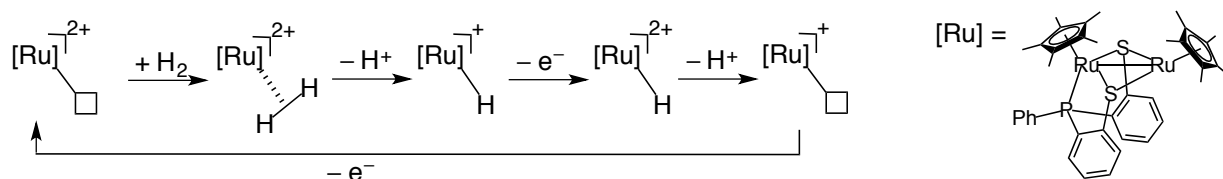
我々は、理論的な立場からこの反応系の反応機構に関する検討をおこなうことにした。硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒に、フェロセニウムイオンを酸化剤にそれぞれ用いたモデル反応系 (Scheme 2) に対して、IEF-PCM 法により水の溶媒効果を取り入れた B3LYP レベルの DFT 計算 (LANL2DZ for Ru, 6-31G(d) for other atoms) をおこなった。

(Scheme 2)



錯体の配位不飽和な Ru 原子に水素分子が配位したのち、溶媒である水が求核剤としてプロトンを引き抜くことで反応が開始する。生成する Ru-ヒドリド錯体は一電子酸化され、再びプロトンが引き抜かれると考えることで (Scheme 3)、反応は大きな活性化障壁もなく、かつ発熱的に進行することがわかった。このとき、二核金属部位間で電子ポピュレーションを適切に調節する協働的作用によってプロトン引き抜きを容易にしていることを見いだした。

(Scheme 3)



【参考文献】

[1] Yuki, M.; Sakata, K.; Hirao, Y.; Nonoyama, N.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4173-4182.