

遷移金属錯体の構造探索

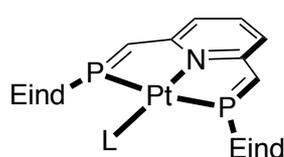
Investigation into the structures of organometallic compounds

京都大学化学研究所 錯体触媒変換化学研究領域 竹内 勝彦

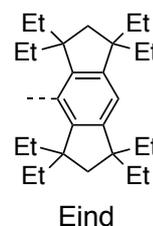
研究成果概要

最近我々は、ピリジンをも核とする PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 Eind<sub>2</sub>-BPEP を有する四配位白金(0)錯体 [Pt(L)(Eind<sub>2</sub>-BPEP)] (**1**, L = PPh<sub>3</sub>) が、形式 d<sup>10</sup> 錯体としては特異な平面四角形構造をもつことを見出した。また、この構造特異性の要因が、重い原子核を持つ白金に現れる顕著な相対論効果にあることを、パラジウム類縁体との比較と DFT 計算による分子軌道の考察によって示した。錯体構造の特異性は <sup>31</sup>P NMR データにも反映され、錯体 **1** のシグナル (δ 104.7, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) は、ホスファアルケン錯体としては異常な高磁場シフトを示した。

本研究では種々の配位子 L を有する錯体 **2-6** を合成し、化学シフトと錯体構造に及ぼす L の効果を調べた。その結果、L の π 受容性の順 (L = CO (δ 127.3) > CN<sup>t</sup>Bu (δ 110.5) ≈ PPh<sub>3</sub> (δ 105.6) ≈ PMe<sub>3</sub> (δ 101.2) > 3,5-lutidine (δ 98.2) ≈ DMAP (δ 95.1)) に低磁場シフトが起こることがわかった。配位子上の置換基による立体的影響を抑えた CO 及び py 錯体のモデル化合物を用いて DFT 計算を行った結果、CO 錯体では少し非平面化した構造が π 逆供与によって安定化されること、また π 逆供与によって P=C 結合が短縮し、<sup>31</sup>P NMR シグナルが低磁場シフトすることを明らかにした。



L = PPh<sub>3</sub> (**1**)  
 DMAP (**2**)  
 3,5-lutidine (**3**)  
 PMe<sub>3</sub> (**4**)  
<sup>t</sup>BuNC (**5**)  
 CO (**6**)



発表論文: 準備中