

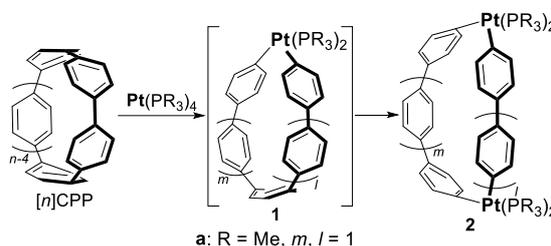
Title	含歪み 共役化合物の合成とその物性評価
Author(s)	茅原, 栄一
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2019), 2018: 8-8
Issue Date	2019-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/241137
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価

Synthesis of Strained π -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

京都大学化学研究所 材料機能化学研究系 高分子制御合成研究領域 茅原 栄一

シクロパラフェニレン (CPP) をはじめとした環状 π 共役分子は、基礎および応用研究の両面から近年大いに注目されている。我々は、最近、CPP の歪んだ炭素-炭素 (C-C) 結合に着目し、遷移金属錯体に対する反応性について検討を行ったところ、0 価白金錯体により CPP の二つの C-C 結合が一度に活性化され、環状白金二核錯体が得られることを見出した (Scheme 1)。そこで、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、DFT 計算による本反応の反応機構の推定を行った



Scheme 1. The C-C bond activation of $[n]$ CPPs.

まず、[5]CPP の C-C

結合に対して、 $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$ が段階的に挿入する機構の探索を行った (Figure 1)。その結果、CPP の C-C σ 結合に白金が配位した後に、3 中心遷移状態を経由し、単核錯体 **1a** が生成する経路が見つかった。さらに、**1a** から、同様に白金錯体の配位と挿入により、二核錯体 **2a** が生成した。

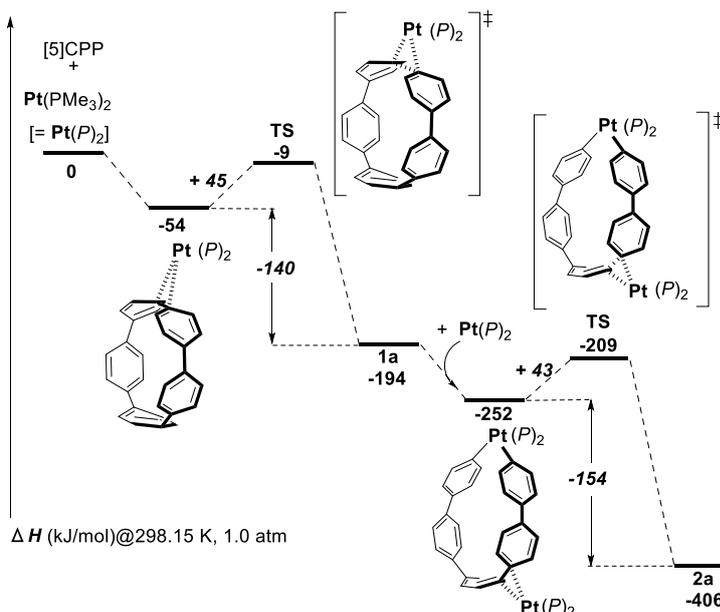


Figure 1. Potential energy surface of the C-C activation reaction of [5]CPP with $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$ obtained by ω B97X-D/6-311G(d)(C,H,P), SDD (Pt)// ω B97X-D/6-31G(d)(C,H,P), LANL2DZ (Pt).

1 つめ、2 つめの挿入反応の活性化エンタルピーは+52、47 kJ/mol といずれも低く、これは、実験において、80°C 程度の穏和な条件で反応が進行した結果とよい一致を示していた。また、この結果は最初の C-C 活性化が律速段階であることを示唆している。また、いずれの段階も大きく発熱的な反応であり、**1a** の生成は 129kJ/mol、**2a** の生成は 146kJ/mol であった。

発表論文(謝辞あり)

Kayahara, E.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Ashida, K.; Ogoshi, S.; Yamago, S. *ng*

n 2018, , 11418-11421.