

遷移金属触媒を用いた新規変換反応

Development of Novel Transition-Metal Catalyzed Transformation

京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 岡本 和紘

研究成果概要

本研究では、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、我々が最近見出した特異な双性イオン型構造を有する白金錯体の性質について DFT 計算を行った。

遷移金属錯体触媒の研究において、様々な炭素骨格を有する多座配位子が触媒の配位圏を規定するために開発されてきたが、配位子が自身の骨格変化を伴って新たな配位圏を構築する例はあまりない。我々はアルキン部位を有するビスホスフィン配位子を基盤とする遷移金属との錯形成について研究を行っており、白金を用いると、白金上に形式負電荷を有する双性イオン型白金(II)錯体が得られ、この錯体がクロスカップリング反応の触媒としてふるまうことを見出した (Scheme 1)。白金錯体ではパラジウムで通常見られる Pd(0⇌II) サイクルとは異なり、Pt(II⇌IV) サイクルでの酸化的付加・還元的脱離が進行することが知られているが、この原理を触媒反応へと応用した例は稀である。DFT 計算の結果、双性イオン型錯体では酸化的付加に深く関わる軌道である白金の $5d_z^2$ 軌道の寄与が最も大きい準位のエネルギーが上昇しており、これによる酸化的付加の加速効果が本触媒の利点の一つであると考えられる (Table 1)。

Scheme 1. Proposed catalytic cycle for a cross-coupling reaction with zwitterionic platinum catalysts.

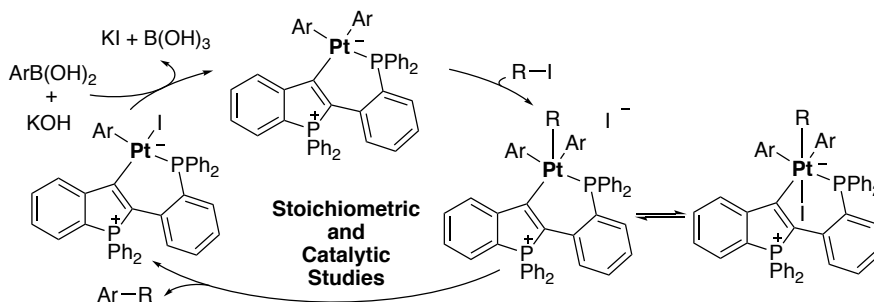
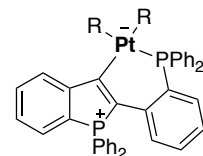


Table 1. Parameters of calculated structures of zwitterionic complexes **1-3** and $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{dppe})$.

complex	R	MO	$5d_z^2$ coefficient	energy (eV)
$\text{Me}_2\text{Pt}(\text{dppe})$		HOMO	0.183	-5.28
		HOMO-3	0.468	-6.02
1	Me	HOMO	0.597	-4.64
2	Ph	HOMO-2	0.547	-4.97
3	<i>t</i> BuCC	HOMO-4	0.720	-5.36



- 1** (R = Me)
2 (R = Ph)
3 (R = *t*-BuC≡C)

今後の研究計画

以上の結果をもとに学術誌への投稿準備を進め、次年度初頭には投稿する見通しである。