

高活性遷移金属錯体の合成による新反応開拓

Development of New Reaction Based on Novel Transition Metal Catalysts

中央大学 理工学部 応用化学科

岩本 貴寛

研究成果概要

ビニリデン転位はアルキンの触媒的分子変換に広くみられる重要な素反応過程であり、古くから詳細な研究が行われてきた。従来のビニリデン転位の多くは末端アルキンを基質として用いるが、これは水素原子の転位能が高いことに由来する。よって、内部アルキンの利用はケイ素置換体などのごく限られた例のみであった。一方、当研究室では内部アルキンのビニリデン転位が容易に進行することを見出し、アルキン基質の適用範囲を劇的に拡大した。ビニリデン転位の進展がみられる一方、逆ビニリデン転位に関する報告は限定的であり内部アルキンに対応する二置換ビニリデン錯体からの逆ビニリデン転位に関する研究は炭素およびケイ素置換のものに限られていた。

ごく最近、当研究室では逆ビニリデン転位の汎用性拡大を目指し種々のビニリデン錯体の転位反応を調べたところ、リン及び硫黄置換ビニリデン錯体が逆ビニリデン転位に対して活性であることを見出した。本反応の反応機構に関する知見を得るために、Gaussian 16(B3PW91/LANL2DZ+6-311G(d))により中間体および遷移状態の最適化を行った。その結果、図1に示す逆ビニリデン転位に対応する反応経路が求まり、その詳細な知見が得られた。

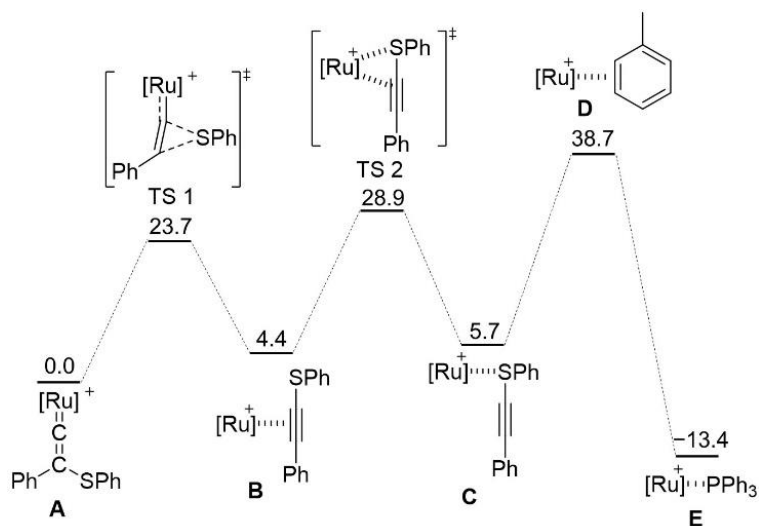


Figure 1. Retro-vinylidene rearrangement of *S*-substituted vinylidene complex.