

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

本研究では、実験化学的に見出した有機金属錯体の構造、反応性、電子状態を量子科学計算により評価することで、錯体の性質理解の深化に繋げると共に、新たな反応開拓に繋がる知見を得ることを目的とした。

遷移金属触媒によるアルキンのビニリデン転位は有用なアルキン変換反応として汎用されているが、ビニリデン錯体からアルキンを与える逆ビニリデン転位に関する研究も古くから行われてきた。一般にビニリデン転位に活性を示すアルキンの多くは転位能の高い水素置換基を持つ末端アルキンであり、そのため逆ビニリデン転位に関する研究も末端アルキンの報告例が多い。当研究室では、内部アルキンにおいてもビニリデン転位が起きることを見出すとともに、その過程で炭素二置換ビニリデン錯体が逆ビニリデン転位を起こすことを明らかにした。しかし、ビニリデン転位に活性なヘテロ元素置換内部アルキンにおける逆ビニリデン転位の研究は限られていた。所属研究室では、リンおよび硫黄元素置換基を持つアルキン由来のビニリデン錯体が逆ビニリデン転位を起こすことを見出すとともに、置換基の電子的効果についても明らかにしている。本研究では、本反応の反応機構に関する知見を得るために、Gaussian 16 (B3PW91/SDD+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、想定していた逆ビニリデン転位に対応する反応経路が求まり、またエネルギーや構造に関する詳細な知見も得られた¹。

発表論文(謝辞あり)

1. “Retro-Vinylidene Rearrangements of P- and S-Substituted Ruthenium Vinylidene Complexes” Iwamoto, T.; Saito, K.; Mitsubo, T.; Kuwabara, T.; Ishii, Y. *Organometallics* **2023**, 42, 167–173.
2. “Binuclear Complexes Supported by a Tetrapyridyl Ligand with a Bending Anthraquinodimethane Linker” Iwamoto, T.; Sotome, Y.; Ishii, Y. *ACS Organic & Inorganic Au*, **2023**, 3, 305–311.
3. “One-pot Syntheses of Benzo- and Benzofuran-fused Iridaoxabenzenes via CH Bond Activations of Alkyl-bridged Diphenol Derivatives” Iwamoto, T.; Suzuki, M.; Hasegawa, H.; Abeta, H.; Matsuo, Y.; Tanaka, T.; Yasuda, N.; Ishii, Y. *Chem. Asian. J.* **2023**, e202300640.