

効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成
Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

京都大学 化学研究所 附属元素科学国際研究センター 中村 正治

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の量子科学計算プログラム CASTEP (Material Studio) 利用して、首都大学野村研究室で開発された高効率ポリオレフィン重合触媒となるバナジウム(V) 錯体の電子状態計算と X 線吸収分光(XAS) スペクトルのシミュレーションを行った。

野村らは種々のバナジウムイミド錯体が MAO 存在下にエチレンおよびプロピレンの重合反応に高い活性を示すことを見出し、その重合機構の詳細を明らかにする目的で、溶液 XAS を用いた触媒中間体研究を進めてきた。本研究課題では、溶液中触媒種の分子構造推定のための基礎的方法論の確立を目的として、DFT 計算や単結晶 X 線構造解析から得られた触媒前駆体および中間体の分子構造を基に、CASTEP を用いて XAS スペクトルを算出し、実測のスペクトルとの比較分析を行った。その結果、図 1 に示す様に例えば V(NAd)Cl₃ 錯体の単結晶構造から算出した理論スペクトルと実測の XANES スペクトルが良い一致を示すことを見出した。

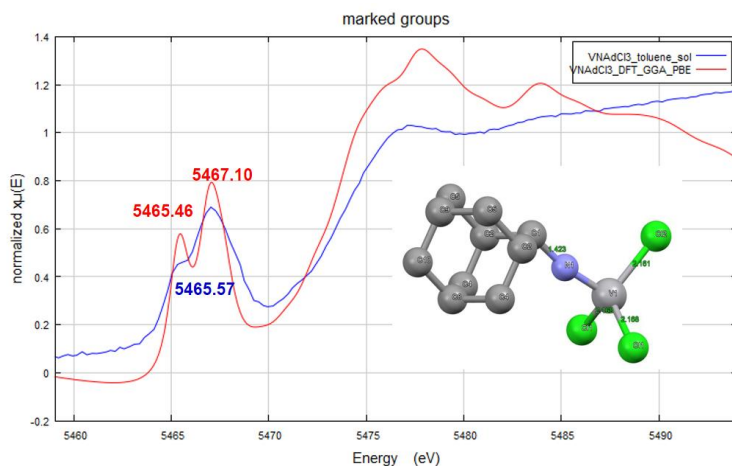


図1. V(NAd)Cl₃ 錯体のトルエン溶液 XAS スペクトル(青線)と DFT (GGA/PBE) 算出スペクトル(赤) ※吸収端をプリエッジで規格化

発表論文(謝辞なし): K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, T. Ina, T. Omiya, H. Takaya, S. Yamazoe, “Synthesis of (Adamantylimido)vanadium(V) Dimethyl Complex Containing (2-Anilidomethyl)pyridine Ligand and Selected Reactions: Exploring the Oxidation State of the Catalytically Active Species in Ethylene Dimerization”, *Organometallics*, **2017**, 36, 530–542.