

# 遷移金属元素を含む複合系の理論的研究：反応の電子的過程に注目して

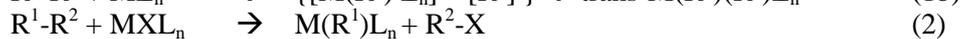
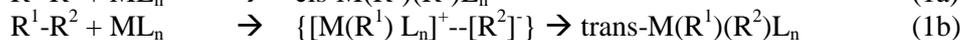
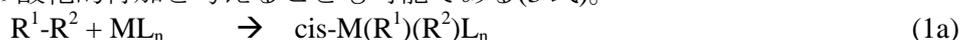
榊 茂好

京都大学・福井謙一記念研究センター

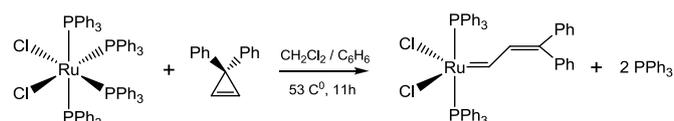
【緒言】 遷移金属元素を含む d 複合電子系は現在の化学で重要な役割を担っている。金属酵素や触媒、機能分子など、その重要な役割は枚挙のいとまがない。このような豊かな機能は、遷移金属元素が原子価軌道として d 軌道を持ち、さらに、d-d 軌道エネルギー差が小さいために、多様な酸化状態やスピン多重度が可能となり、また、sp 軌道に比べて広がりが多様なことなどが主な理由である。我々は、それらの多様な構造、結合、豊かな機能と反応に興味を持って、d 電子複合系の理論化学・計算化学研究を進めて来た。

特に、d 電子複合系の反応は有機化合物や高周期典型元素のそれらと異なり、多様性に満ちており、最近の精密有機合成反応や工業反応で欠くことのできない重要なものとなっている。その電子的過程に関する基本的な理解は、新しい反応や触媒の探索に必要不可欠である。本講演では、d 電子複合系によるσ結合活性化反応やそれを含む触媒反応について、我々の理論研究に基づく電子的過程の理解を紹介する。

【結果と考察】 σ結合活性化反応は有機分子のσ結合が遷移金属化学種により切断される反応を総称している。大きく分けて、以下の3種類に分類される[1]。最も良く知られているものが、低原子価金属中心への酸化的付加と呼ばれる反応で、この反応では中心金属の酸化数が形式的に+2 増加する。この反応は concerted に進行する場合と step-wise に進行する場合がある(1a および 1b 式)。金属と配位子が共同してσ結合活性化を行う反応も多く、配位子がアニオン性の場合はσ結合が heterolytic に開裂し、金属の酸化数は変化しない (2 式)。配位子が中性のアルケンやアルキンの場合は、中心金属の酸化数が形式的に+2 増加するので、金属-配位子への酸化的付加と考えることも可能である(3 式)。

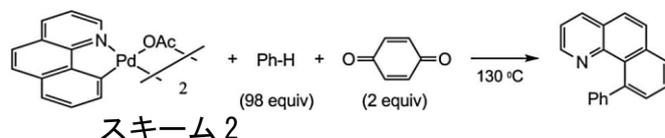


ここではこれらの反応の特徴的な電子的過程を理論計算から議論する。一方、スキーム 1 に示すσ結合活性化は、これらの反応と異なり、電子的過程の理解が容易でない。この場合は low-spin coupling を考慮して初めて理解可能である[2]。



スキーム 1

これらのσ結合活性化を含む触媒反応、例えば、直接的クロスカップリング反応 (スキーム 2) や Ni-ボロン錯体による水素化反応における電子的過程も議論したい[3,4]。



スキーム 2

[1] S. Sakaki, Y.-y. Ohnishi, and H. Sato, *Chem. Rec.*, **10**, 29 (2010).

[2] A. Ishikawa, Y. Tanimura, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Organometallics*, **31**, 8189 (2012).

[3] G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.*, **51**, 4597 (2013).

[4] A. Ishikawa, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Dalton Trans.*, **39**, 3279 (2010).