

# 遷移金属錯体による触媒反応の反応機構の理論的研究

古賀 伸明 (名大院情報)

非経験的分子軌道法や密度汎関数法を用いた量子化学計算によって、有機遷移金属錯体の特徴ある構造、および、種々の基本的素反応、多段階反応や触媒作用の機構について、理論的および計算化学的研究が広く行われている。ここでは我々が行ってきた、遷移金属錯体が係わる以下の化学反応についての密度汎関数法計算の結果について紹介する。

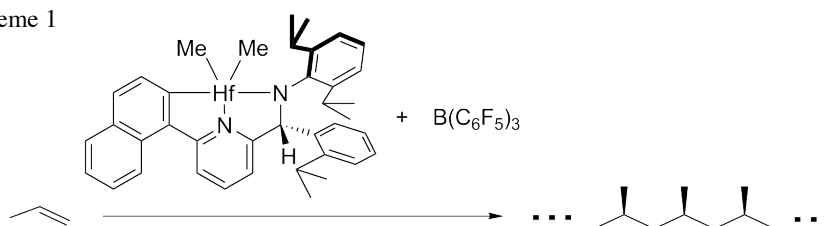
## 1) Hf アミド錯体による高分子重合[1]

可逆的連鎖移動によるオレフィンブロック共重合体の反応制御が、興味を持たれている。典型的な例では、Zr フェノキシミン触媒によるエチレン重合、Hf ピリジルアミド触媒によるエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合が起こり、生じた重合鎖が連鎖移動剤によって触媒間を移動し、オレフィンブロック共重合体が生成する。ここでは、この可逆的連鎖移動に関する研究の中で明らかにしてきた、Hf ピリジルアミド触媒によるオレフィン重合(Scheme 1)の触媒活性化機構とプロピレン重合の立体選択性について述べる。

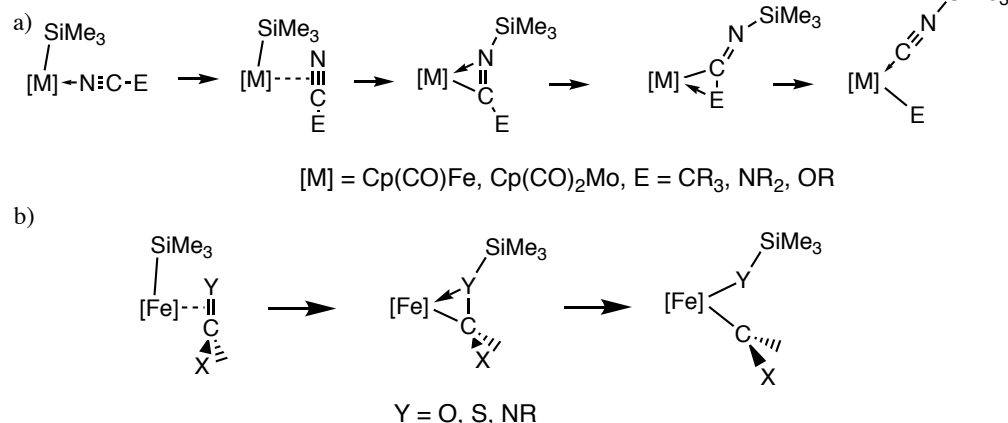
## 2) 遷移金属錯体中におけるシリル配位子の転位によってもたらされる結合切断反応

結合切断はある基質が触媒サイクルに加わる重要なステップの1つである。したがって、不活性な結合の切断について実験的研究が精力的になされるとともに、多くの理論計算の成果が報告されている。我々は鉄シリル錯体が係わる反応(Scheme 2a)についての理論計算を行い、その機構を明らかにした。ここでは、この機構と二重結合切断反応(Scheme 2b)の機構について紹介する。

Scheme 1



Scheme 2



## 参考文献

- [1] K. Matsumoto et al., *Organometallics*, **2016**, 35, 4099, **2018**, 37, 343-349.
- [2] K. Fukumoto et al., *Organometallics*, **2012**, 31, 787; A. A. Dahy et al., *Organometallics*, **2013**, 32, 2725; A. Renzetti et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 98, 59; A.A. Dahy and N. Koga, *J. Comput. Chem.*, in press; N. Koga, et al., to be submitted.