

β -ヒドリド脱離反応におけるスピン反転機構

埼玉大・理

○齋藤滉平, ○鈴木春哉, 渡部祐也, 高柳敏幸

複数のスピン状態をもつ遷移金属を含む反応系では、反応の途中でスピン多重度が変化する事が多い。一般的に、このような反応をスピン反転反応(Spin-inversion reaction)と呼んでいる(項間交差, スピン禁制反応と本質的には同じである)。したがって、遷移金属を含む触媒反応や生体反応においては、スピン反転の機構を理解することは極めて重要な課題である。

しかしながら、ポテンシャルエネルギー曲面のどの部分でスピン反転が起こるのかを直感的に理解することは難しい問題である。そこで、我々の研究室では、GRRMプログラムを利用して、スピン反転箇所を自動的に探索できる方法を提案した[1]。本研究では、その方法を用いて、Fig. 1に示すような β -ヒドリド脱離反応におけるスピン反転の計算を行った。この反応では、 β -diketiminatoを配位子とする鉄錯体にアルキル基が結合した場合、ベータ水素が金属イオン側に移動する[2]。このとき、反応物が五重項(quintet)であるのに対し、生成物は三重項(triplet)である。つまり、化学反応の途中で系のスピン状態が変化している。今回は、まず下記の反応について、スピン反転を含む経路探索を行った。その後、窒素原子に結合している水素原子を様々な置換基に変え、スピン反転がどのように変化するかを調べた。詳細は当日発表する。

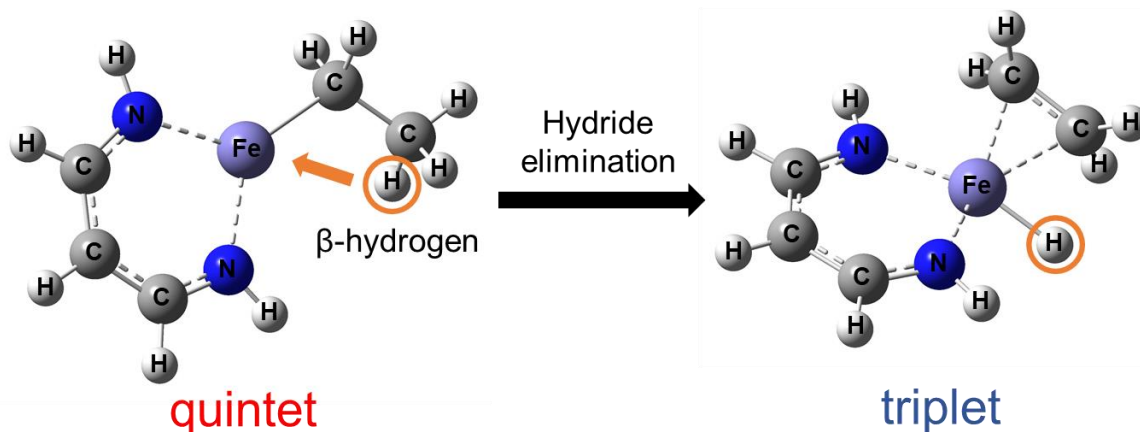


Fig. 1 β -hydride elimination in Fe(II)-alkyl complexes supported by β -diketiminato ligand. This reaction includes hydrogen-transfer with spin-inversion process.

参考文献

[1] T. Takayanagi, T. Nakatomi, *J. Comp. Chem.* **39** (2018), 1319-1326.

[2] S. M. Bellows, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Organometallics*. **32** (2013), 4741-4751.