

前周期遷移金属イミド錯体・カルベン錯体とアルキンの [2+2+1]-環化付加反応に関する反応経路解析

(大阪大学 大学院基礎工学研究科)

秋山 拓弥、山本 晶、寺石 怜矢、千賀 大輔、黒田 悠、毛利 朋弘、劔 隼人

【目的】

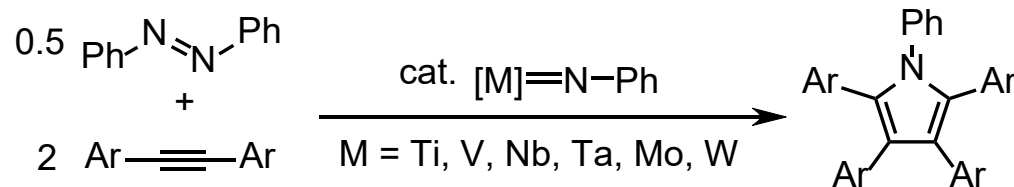
前周期遷移金属のイミド錯体・カルベン錯体とアルキンとの[2+2+1]-環化付加反応について、DFT計算による反応経路の解析と各反応過程にかかる活性化自由エネルギーの計算を行う。

【内容】

想定される反応経路に基づいて各中間体および遷移状態の再安定構造を計算し、さらに中心金属の違いによる各反応過程の活性化自由エネルギーの変化を調べた。

【結果】

DFT計算により本反応の妥当なエネルギープロファイルの作成に成功した。さらに、活性化エネルギーの比較や触媒の不活性化に関する調査を行うことで、本反応に高い反応活性が期待される金属錯体を明らかにした。



利用した計算機	SQUID
ノード時間	10217時間
使用メモリ	200GB

$$\Delta G_{\text{r.d.s.}}^{\ddagger} = \text{Mo (41.3)} > \text{Ta (37.9)} > \text{Nb (34.6)} > \text{W (32.5)} > \text{V (29.0)} > \text{Ti (25.2)} \quad (\text{kcal/mol})$$