

理論計算による遷移金属触媒の反応設計に関する研究

Computational Studies on the Reaction Design of Transition Metal Catalysts

高 根 慎 也

Shin-ya TAKANE

金属原子と炭化水素分子との反応は、不均一触媒反応のモデルとしてだけでなく、それ自身の素反応としても興味深い。遷移金属イオンと炭化水素分子との反応についてはこれまでに多くの研究があるが、中性原子、特にコバルト (Co) 原子と炭化水素との反応の理論計算による研究は非常に少ない。これはこれら分子種の電子状態の計算の困難さに起因すると考えられる。

本研究では、Co原子（二重項および四重項状態）のCH₄分子のC-H結合への挿入反応について、非経験的分子軌道法の一つであるcomplete active space self-consistent field (CASSCF) 計算を行い、反応機構の詳細を検討した。CASSCF計算で使用したactive spaceは11軌道8電子ないしは11軌道9電子とした。基底関数としては、Stevens-Basch-Kraussタイプの有効核ポテンシャルおよびMclean-Chandlerの全電子型基底関数を用いた。電子相関エネルギー効果を取り込むために、CASSCF計算で得られた結果を元にさらにMRCI計算およびCASPT2計算を行い、エネルギー値の補正を行った。また、すべての分子種に対し振動解析計算を行い、振動エネルギー補正も考慮したポテンシャルエネルギープロファイルを作成して、最近報告された実験結果との比較を行った。

挿入生成物CH₃CoHは、四重項状態ではC_{3v}対称を持ち、挿入反応の遷移状態での構造はC₁対称であることがわかった。また、挿入のエネルギー障壁は59.8kcal/molであり、全過程の反応エネルギーは1.3kcal/mol発熱的となった。これに対し、二重項状態の挿入生成物は、C_{3v}対称の構造以外にC-Co-Hが曲がったC_s対称の構造も得られた。このC_s対称の挿入生成物はC_{3v}対称の構造に比べ22.5kcal/mol安定であった。二重項状態では反応はC_s対称を保ったまま進行し、挿入反応のエネルギー障壁は16.6kcal/molであることがわかった。二重項状態の全過程の反応エネルギーは、これまでの理論計算による報告とは異なり5.6kcal/mol発熱的であった。CoとCH₄のσ-complexの可能性を示唆する論文があるが、今回の計算では確認することはできなかった。