

## フロンティア軌道を再現する有効ポテンシャルを用いた 大きな遷移金属錯体の高精度計算

(京大院工) ○大西裕也・中尾嘉秀・佐藤啓文・榎 茂好

**【緒言】** 遷移金属錯体は、中心金属と周辺配位子が作り出す複合電子系を持ち、多様で柔軟な電子状態が可能となるため、有機合成用の触媒や金属酵素、分子素子など多様な機能や物性を示す興味深い系である。これらの性質には電子状態が顕に関与しているため、遷移金属錯体の基礎的な理解のためには量子化学計算が必須である。現在は、DFT 法が遷移金属錯体に対して広く用いられているが、DFT 法は配位安定化エネルギーを過小評価する<sup>1</sup>などの欠点が知られており、DFT 法に定量性を求めることは困難である。従って、CCSD(T)法のような post Hartree-Fock 法を適用することが望ましいが、一般に遷移金属錯体は、嵩高い置換基や配位子を多数有しており、これらが計算コストの増大を招くために、post Hartree-Fock 計算が困難となっている。本研究では、有効ポテンシャルを用いることで配位子のフロンティア軌道を再現するモデル化手法を開発し、大きな実在遷移金属錯体の高精度量子化学計算へ応用した。

**【方法と結果】** DiLabio らの Quantum Capping Potential (QCP)法<sup>2</sup>の考え方にに基づき、C 原子の 1s 電子を置き換える有効内殻ポテンシャル(1 式)に、追加のポテンシャル関数(2 式)を加えることで、Me 基の電子的性質を一電子で再現する有効ポテンシャルを新たに作成した。

$$U^{EP} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l \{U_l(r) - U_L(r)\} |l, m\rangle \langle l, m| \quad [1]$$

$$U_L(r) = -\frac{3}{r} \exp(-\zeta r^2) \quad [2]$$

ここで  $\zeta$  が最適化パラメータである。本研究では  $\text{PMe}_3$ 、 $\text{PEt}_3$ 、 $\text{P}^i\text{Pr}_3$  配位子のフロンティア軌道である lone pair orbital エネルギーを再現するように  $\zeta$  を決定した。

本手法を用いて、以下の 3 式に示すエタン分子の還元的脱離反応の活性化エネルギーと反応熱とを DFT[B3PW91]、MP4(SDQ)、CCSD(T)法で評価した。

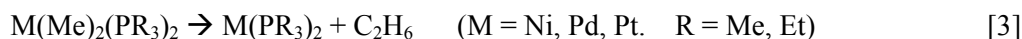


Table 1 に示すように、 $\text{M} = \text{Pt}$  の場合、 $\text{PH}_3$  錯体の結果は、 $\text{PMe}_3$  錯体のそれとは異なるが、本手法を用いた場合

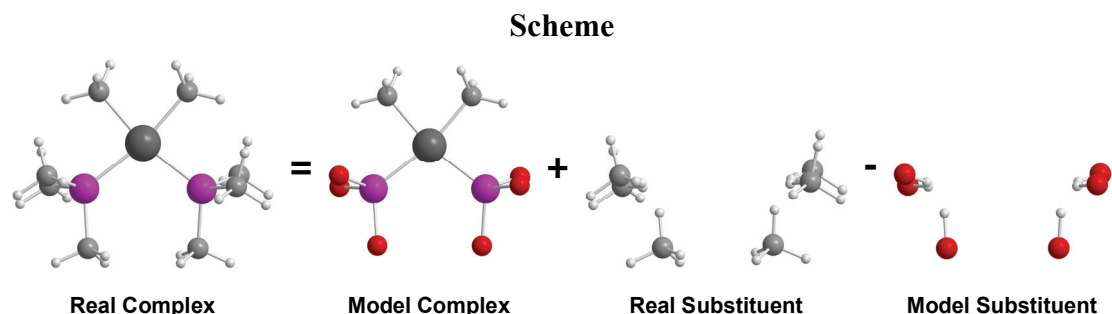
( $\text{PC}^{\#(\text{Me})}_3$ )は、MP4(SDQ)法、DFT[B3PW91]法のいずれにおいても活性化エネルギー、反応熱、共に  $\text{PMe}_3$  の結果をよく再現している。また、 $\text{M} = \text{Ni}$  の場合には MP 法が破綻し著しく不合理な結果を示すため、CCSD(T)法の適用が必要となるが、 $\text{R} = \text{Me}$  の

**Table 1.** Activation barrier ( $E_a$ ) and reaction energy ( $\Delta E$ ) (kcal/mol) of reductive elimination of ethane from  $\text{M}(\text{Me})_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pt, Ni}$ ).

R	CCSD(T)		MP4(SDQ)		B3PW91	
	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$
<u><math>M = \text{Pt}</math></u>						
Me	N/A	N/A	53.3	-5.0	51.6	-11.7
H	52.0	-2.0	49.6	-4.9	48.1	-9.0
$\text{C}^{\#(\text{Me})}$	56.0	-1.2	52.2	-5.6	51.9	-9.6
<u><math>M = \text{Ni}</math></u>						
Me	N/A	N/A	-83.6	-109.6	20.4	-14.0
H	18.7	-6.5	-86.2	-110.8	17.7	-13.8
$\text{C}^{\#(\text{Me})}$	21.7	-5.2	-83.5	-114.7	20.2	-13.5

場合には、分子サイズが大きいため CCSD(T)法を適用することができない。本手法を用いることで、CCSD(T)法の適用が可能となり妥当な結果を得ることができた。

上記の方法は、置換基をモデル化するため現実系の置換基間の立体反撥の効果を再現することができない。そこで、以下の Scheme のように系を分割することで、立体反撥の効果を補正(Steric Repulsion Correction, SRC)として考慮した。ここで、Scheme 中の右の二つの系が補正



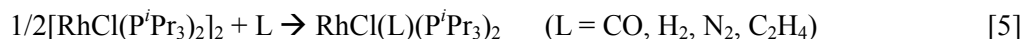
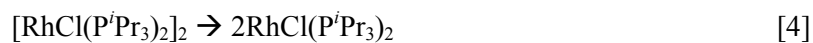
に対応する。SRC は MP2 から CCSD(T)法で大きさに殆ど相違がなく、SRC の計算には MP2 法で充分であることがわかった。これは、補正のための系には金属原子が含ま

**Table 2.** Activation barrier ( $E_a$ ) and reaction energy ( $\Delta E$ ) (kcal/mol) of the reductive elimination reaction of  $C_2H_6$  from  $Pt(Me)_2(PR_3)_2$ .

R	CCSD(T)		MP4(SDQ)		B3PW91	
	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$
Et	N/A	N/A	44.1	-12.9	43.1	-22.3
$C^{#(Et)}$	51.8	-5.9	47.9	-10.7	47.9	-14.5
$C^{#(Et)} + SRC$	50.2	-8.8	46.3	-13.6	43.6	-22.5

れておらず、電子状態が複雑でないためである。R = Et の場合は、Table 2 に示すように立体反撥補正(SRC)を加えることで、DFT[B3PW91]、MP4(SDQ)法のいずれにおいても実在系の結果をよく再現することができた。CCSD(T)法の結果と DFT[B3PW91]法の結果を比べると DFT[B3PW91]法は活性障壁を過小評価し、反応の発熱性を著しく過大評価していることがわかる。これは、DFT[B3PW91]法が分散相互作用を記述することができないために、始原系である  $Pt(Me)_2(PEt_3)_2$  における置換基間の反撥を過大評価し、始原系の安定性を過小評価しているためである。

更に、以下の 4、5 式の反応に上記の方法を適用し、CCSD(T)法と DFT[B3PW91]法により求めたエネルギー変化と実験値<sup>3</sup>を比較した。



実在系に対する DFT[B3PW91]法では、反応[4]の吸熱性を実験で見積もられた下限(17.8 kcal/mol)よりも小さい値(12.5 kcal/mol)となった。これは、DFT[B3PW91]法がダイマーである  $[RhCl(P^iPr_3)_2]_2$  の安定性を過小評価しているためである。その結果、DFT[B3PW91]法は、5 式の発熱性を実験値に比べて過大評価することとなった。上記の手法を用いて行った CCSD(T)計算では、4 式の吸熱性は 33.0 kcal/mol となり、5 式の発熱性についても実験値をよく再現することができた。詳細な結果については、当日発表を行う。

**【文献】** (1) Ikeda, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A in press.* (2) DiLabio, G. A.; Hurley, M. M.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9578. (3) (a) Wang, K.; Rosini, G. P.; Nolan, S. P.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5082. (b) Wang, K.; Goldman, A. S.; Li, C.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1995**, *14*, 4010.