

2P130

GRRM/AFIR 法と遷移状態理論を組み合わせた触媒サイクルの速度解析 —経路競合を考慮した位置および立体選択性—

(北大院総合化学¹, 北大院理²) ○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

Kinetic analysis of catalytic cycles on the basis of path searching by GRRM/AFIR and modeling by Transition State Theory

—Regio- and stereo-selectivity with considering competition of multiple pathways—

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

[研究背景]

これまでに様々な触媒サイクルの全貌が量子化学計算によって解明されてきた。多くの先行研究では、エネルギープロファイル上の最も高い遷移状態(TS)を律速段階と仮定し、その TS を解析することで反応の進行しやすさや選択性が議論されてきた。しかし、ターンオーバー頻度(TOF)や位置および立体異性体の生成比など、実験値と比較し得る量を議論する際には、エネルギープロファイルを議論するだけでは不十分である。例えば次式で表される TOF では、 v の表式にサイクル中の全ての中間体と TS の自由エネルギーと濃度が含まれ、これら全てが TOF の計算値に効いてくる。

$$\text{TOF} = \frac{v}{[\text{catalyst}]} \quad (v: \text{product の生成速度、} [\text{catalyst}]: \text{触媒濃度})$$

実際に、最も高い TS のみが TOF の計算値を支配するわけではないことがいくつかの系において報告されている[1]。さらに、反応の本筋とは関係ない(触媒サイクル中に露わに現れない)中間体がサイクル効率を落とす事例も報告されており[2]、注意が必要である。

TOF や異性体の生成比などを見積もるには、①関与し得る全ての中間体と TS を探索し、②それらを用いた速度解析によって反応物、全ての中間体、生成物、および、全ての副生成物の濃度の時間発展をシミュレーションする必要がある。これまで、複雑な触媒サイクルでは①を系統的に行うことが困難であったが、近年、当研究室の前田らにより開発された GRRM プログラムによりこれが可能となった。そこで本研究では、GRRM/AFIR 法[3]による反応経路系統探索で副生成物への経路やサイクルに露わに現れない中間体を含む触媒サイクルの全貌を構築し、さらに遷移状態理論に従った速度解析によって TOF や位置および立体異性体など副生成物を含めた全生成物の生成比を予測するプログラムを開発した。

[計算手法]

単純かつ分岐が多い触媒サイクルの例として、図 1 のオレフィンメタセシス反応を選んだ。オレフィンとしてプロペン、触媒として CH_2 カルベンを有する図 2 の Ru 触媒を用いた。中間体および TS は GRRM/AFIR 法で探索した。また、反応物が配位または解離する無障壁の経路に対しては変分型遷移状態(VTS)を求めた。得られた全ての TS および VTS でカニカル速度定数を求め、一連の速度式を 4 次の Runge-Kutta 法により解析した。

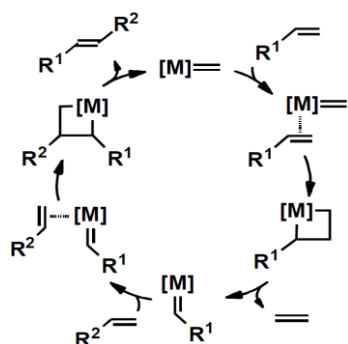


図 1. オレフィンメタセシスの触媒サイクル

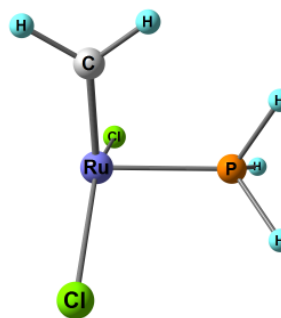


図 2. 触媒として用いた Ru 錯体

[計算例]

図 3 にプロペンが VTS を経て触媒に配位し、TS を経てメタラサイクルと呼ばれる 4 員環構造を形成し、さらに TS を経てプロペンまたはエチレンを生成する反応経路に沿ったエネルギープロファイルを示す。図 3 は、図 1 の触媒サイクルの半周分に相当する。エチレンが解離した後の錯体は $C(H)CH_3$ カルベンを有し、さらにプロペンと反応することによって $C(CH_3)_2$ カルベンを持つ錯体へと変化し得る。また、プロペン同士のメタセシスでは、エチレンとブテンが生成し、さらに、ブテンとプロペン、ブテンとブテンなど、様々なメタセシス反応が進行し得る。当日は、全てのメタセシス反応経路を考慮した速度解析を行い、TOF および生成物と副生成物の生成比を算出する。さらに、TOF や生成比の予測だけでなく、これらを支配する中間体や遷移状態を数値的に特定する機能も実装する。

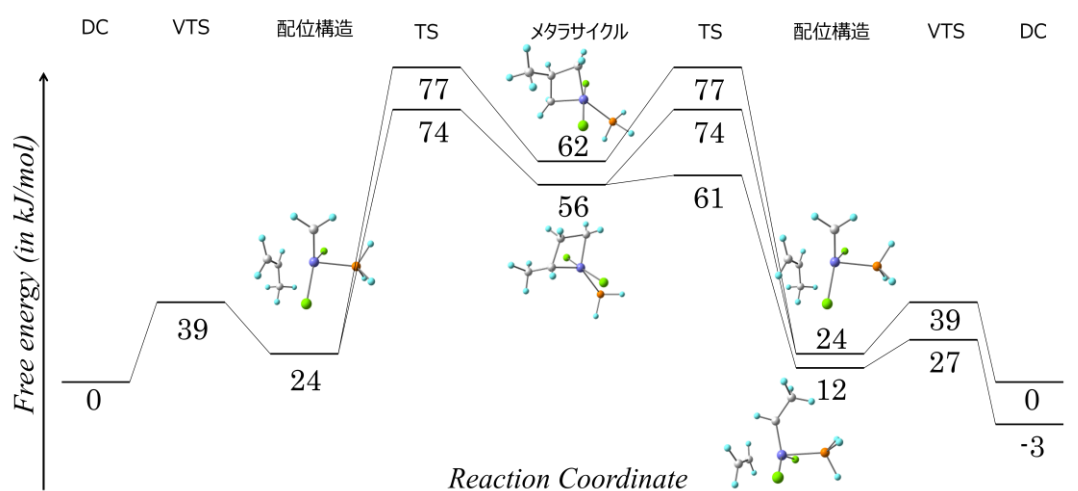


図 3. B3LYP 法による Ru 触媒(図 2)を用いたプロペンのメタセシス反応経路

- [1] S. Kozuch and J. M. L. Martin, Chem. Phys. Chem. **12**, 1413 (2011).
- [2] A. Uhe, S. Kozuch and S. Shaik, J. Comput. Chem. **32**, 978 (2010).
- [3] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 3683 (2013).