

## 系間交差を経由する反応経路の理論的研究： モリブデノセンにおける配位子結合反応

(北大院総化<sup>1</sup>、北大触媒研<sup>2</sup>、琉大理<sup>3</sup>) ○渡邊恵二郎<sup>1</sup>、中谷直輝<sup>2</sup>、  
中山哲<sup>2</sup>、東雅大<sup>3</sup>、長谷川淳也<sup>2</sup>

### Theoretical study of the reaction pathway via intersystem crossing: Ligand binding reaction to molybdenocene

(Hokkaido Univ. Graduate school of Chem. Sci. & eng., Hokkaido Univ. ICAT<sup>2</sup>, Univ. Ryukyus. Sci.<sup>3</sup>) ○K-jiro Watanabe<sup>1,2</sup>, Naoki Nakatani<sup>2</sup>, Akira Nakayama<sup>2</sup>, Masahiro Higashi<sup>3</sup>, Jun-ya Hasegawa<sup>2</sup>

モリブデノセン[MoCp<sub>2</sub>](Cp=Cyclopentadienil)は中心金属がCp環に挟まれた構造をもつメタロセン錯体の一種である。[MoCp<sub>2</sub>]は16電子の配位不飽和な状態となっているため高い反応性を示すが、CO分子との反応は容易に起こるのに対して、H<sub>2</sub>分子との反応は高压条件が必要となることから、その反応性の違いに興味を持たれている<sup>[1]</sup>。[MoCp<sub>2</sub>]の基底状態は三重項状態であるが、付加体である[MoCp<sub>2</sub>L](L=CO, H<sub>2</sub>)は一重項状態であるため、これらの配位子結合反応は系間交差を経由するスピン禁制な反応となる。このようなスピン状態の変化を伴う反応における反応性の違いはスピンプロック効果の有無によって説明されることが多い<sup>[2],[3]</sup>。

このようなスピン禁制反応のメカニズム解明のためには、系間交差を詳細に議論する必要がある。系間交差は2つの異なるスピン状態のポテンシャルエネルギー表面が形成するシーム上で起こり、このシーム上の極小点 (Minimum Energy InterSystem Crossing Point : MEISCP) はスピン状態が変化する反応において遷移状態となり得る。それゆえ MEISCP における構造と電子状態はスピン状態が変化する反応の反応性の解釈や予測において非常に重要である。そこで本研究では、[MoCp<sub>2</sub>]へのCO及びH<sub>2</sub>結合反応を取り上げ、スピン状態の変化を伴う反応における構造と電子状態の詳細な計算解析を行うことで、この反応性の違いを分子論的に明らかにし、系間交差を含む反応の反応制御のための知見を得ることを目的として研究を行った。

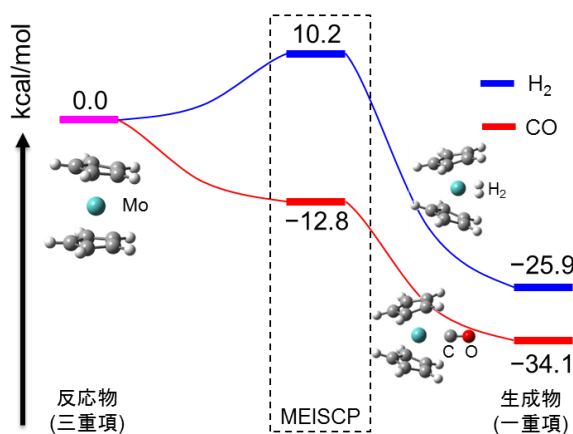


Fig. 1. モリブデノセンへの配位子結合におけるポテンシャルエネルギープロファイル

まず初めに、[MoCp<sub>2</sub>]へのCOおよびH<sub>2</sub>の結合反応のポテンシャルエネルギープロファイルを計算した。COの結合反応ではMEISCPが反応系に対して12.8 kcal/mol安定に計算されたのに対し、H<sub>2</sub>の結合反応では10.2 kcal/mol不安定に計算された(Fig. 1)。これらの結果から、H<sub>2</sub>の結合反応ではMEISCPが遷移状態となるため、スピンプロック効果が働いていることがわかった。

次に、H<sub>2</sub>の結合反応におけるMEISCPを

經由する反応経路を詳細に解析するために、meta-IRC (Intrinsic reaction coordinate) 計算を行った。この計算から得られた三重項状態(紫)と一重項状態(緑)のポテンシャルエネルギー変化を Mo-H 距離と Cp-Mo-Cp 角に対してプロットした(Fig. 2)。興味深いことに、Cp-Mo-Cp 角が三重項状態と一重項状態のエネルギー差を縮めるのに大きく寄与していることがわかった。これはアンサ-モリブデノセン錯体に関する過去の研究と一致する<sup>[4]</sup>。これらのことから、スピン状態が変化する反応における構造パラメータを探索することが系間交差を經由する反応の制御因子の特定に有効であると言える。

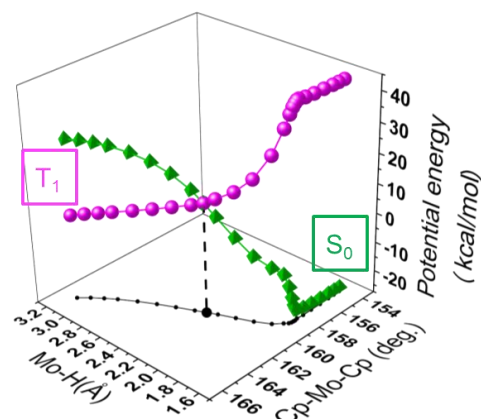


Fig. 2. H<sub>2</sub>結合反応におけるMEISCP周辺のポテンシャルエネルギーと構造パラメータの変化

最後に、系間交差点におけるスピン遷移確率を議論するために、meta-IRC 計算によって得られた CO 及び H<sub>2</sub> の結合反応における MEISCP を經由する反応経路に対して、Spin-Orbit coupling (SOC)を計算した。MEISCPにおける SOC の値は CO 結合反応で 96 cm<sup>-1</sup> となり、CO 結合反応で 42 cm<sup>-1</sup> となった(Fig. 3)。したがって[MoCp<sub>2</sub>]への CO 及び H<sub>2</sub> 結合反応の反応性の違いとスピン遷移確率との定性的な一致が見られる。また反応に際して CO と H<sub>2</sub> 結合反応とでは SOC の変化の挙動が異なる(Fig.3)。これは CO と H<sub>2</sub> 結合反応の MEISCP における SOMO の対称性の違いが要因であると考えられる。

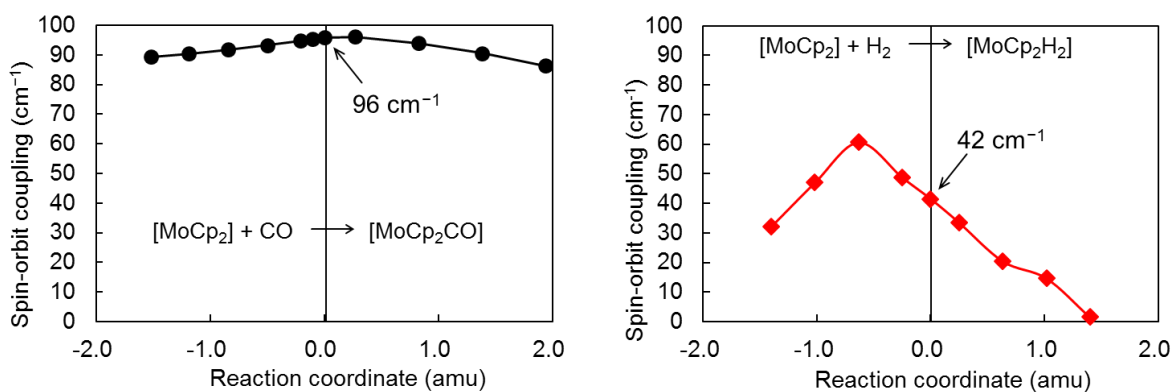


Fig. 3. MEISCP(amu=0)周辺でのSOCの計算結果 (a)CO結合反応 (b)H<sub>2</sub>結合反応

- [1] P. Grebenik, R. Grinter, R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* 1988, 17, 453.  
 [2] Hans H. Brintzinger, Lawrence L. Lahr, Jr., and Kit L. Tang Wong *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 5146  
 [3] Jos-Luis Carren-Macedo, and Jeremy N. Harvey *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5789  
 [4] (a) L. Labella, A. Chernega, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton* **1995**, 395-402. (b) J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263-271. (c) J. C. Green, J. N. Harvey, R. Poli, *Dalton Trans* **2002**, 1861-1866.