

【緒言】

ニッケルや鉄のような第一遷移周期金属錯体は、工業用触媒や生体触媒に広く見られるが、理論的研究は概して困難である。その理由は、第一遷移周期金属錯体は原子価殻の 3p、3d、4s軌道が空間的にもエネルギー的にも近い位置にあることから、電子相関が強いためである。このため、Hartree-Fock(HF)波動関数は、真の解とはかけ離れており、単参照MP法では、第一遷移周期金属錯体の電子状態を正しく記述できない例が多い。また、これらの系に対する密度汎関数理論(DFT)の有効性も、確立されているとはいいがたい。本研究ではNi(PMe₃)₂錯体によるC-C結合切断反応をとりあげ、DFT法、摂動法、CC法を用いて、計算方法の妥当性と反応の電子的過程を検討した。

【計算方法】

錯体には、現実系であるNi(PMe₃)₂とモデル系であるNi(PH₃)₂、基質にはC₆H₅CNを採用した。また、ニッケル錯体に比べて電子相関効果が小さいと考えられる錯体として、第二遷移周期金属錯体であるPd(PMe₃)₂とPd(PH₃)₂の計算も行った。構造最適化と振動計算には、DFT(B3LYP)法を用いた。相対エネルギーの評価は、DFT(B3LYP)法、RMP2-RMP4(SDQ)法、broken symmetry UMP2-UMP4(SDQ)法、RCCSD(T)法で行った。これらの計算は全てGaussian 03で行った。

用いた基底関数は以下の通りである。構造最適化と振動計算には、Niには 6-311G*を、PとC₆H₅CNには 6-31G*を、残りの原子に対しては 6-31Gを用いた。Pdの内殻電子はChristiansenらのECPで置き換え、原子価電子は(5311/5311/211/1)で表した。f関数はEhlersらのものを用いた。以上をBS-Iとする。エネルギーの評価には以下のBS-IIを用いた。Niには、内殻電子(2pまで)をStuttgart-Dresden-BonnのECPで置き換え(10MDF)、原子価電子は(311111/22111/411/1)で表した(SDDAll)。P原子も内殻電子(2pまで)を、Stuttgart-Dresden-BonnのECPで置き換え(10MWB)、原子価電子は(31/31/1)で表した。C₆H₅CNにはcc-pVDZを用い、その他の原子には 6-31Gを用いた。PdにはNiと同様にSDDAllを用いた。

【結果と考察】

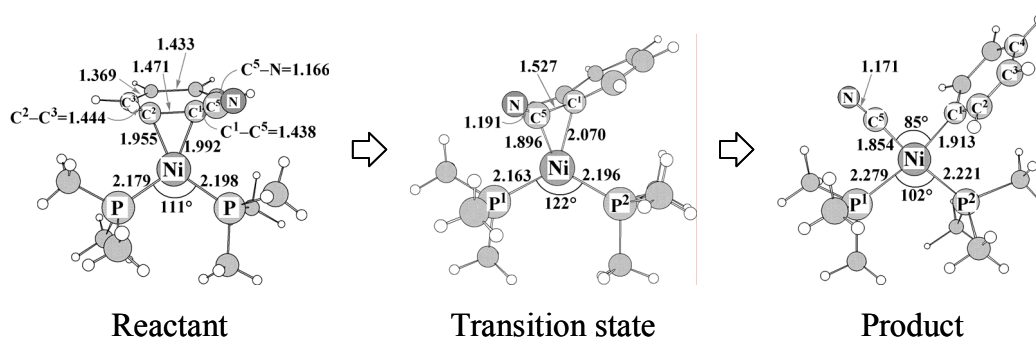


Figure 1. Geometry change in Ni(PMe₃)₂-catalyzed C-CN bond braking reaction

まず始めに、ニッケル錯体の基底状態電子配置が一重項であるのか三重項であるのかを検討した。X線構造解析により、ニッケル 2 価錯体(diipe)Ni(CN)(C₆H₅)は、平面四角形構造をしていることが明らかとなっている。(diipe)Ni(CN)(C₆H₅)を一重項と三重項でそれぞれ構造最適化したところ、一重項状態は平面四角形構造となり、三重項状態は四面体構造となった。また、一重項状態は三重項状態よりも 24 kcal/mol安定であった(DFT/BS-I)。これらから、ニッケル 2 価錯体の基底状態は一重項であることが確認された。

C–C切断反応では、Ni(PMe₃)₂上でC₆H₅CNのC–CN結合が切断され、Ni(CN)(C₆H₅)(PMe₃)₂が得られる(Figure 1)。この反応で、ニッケルは 0 価から 2 価へと酸化される。同様の構造変化は、配位子をモデル化したNi(PH₃)₂でも見られたが、Pd(PR₃)₂錯体では異なる遷移状態が得られた。

次に、これらの錯体について、RHFの解の安定性を調べた。Pd(PH₃)₂とPd(PMe₃)₂を除く全ての構造で、broken symmetry UHF解が安定であった。Pd錯体でもbroken symmetry UHFの方が低いエネルギーを与えるが、これはC₆H₅CNにRHF解の不安定性が存在することに由来すると考えられる。Table 1 に示すように、NiではProd以外の構造で、RHFはbroken symmetry UHFの解とかけ離れた結果を与えている。

モデル錯体 Ni(PH₃)₂ での反応について、DFT(B3LYP)、RMP2–MP4(SDQ)、broken symmetry UMP2–UMP4(SDQ)、RCCSD(T)計算で活性障壁(E_a)と反応熱(ΔE)を見積もった。Table 2 に示すように、RMP、UMP法は共にRCCSD(T)の結果とは異なる結果を与えており、反応のエネルギー変化を全く正しく記述できていない。一方、DFT(B3LYP)法は、RCCSD(T)と比べて、 E_a を 5.6 kcal/mol過小評価しており、 ΔE については、4.1 kcal/mol大きく見積もっている。このように、DFT(B3LYP)法は、活性障壁を過小評価し、生成物の安定性を過小評価している。以上よりNiを含む系では、正しい解を得るためにRCCSD(T)計算が必要であることがわかった。

しかしながら、現実系であるNi(CN)(C₆H₅)(PMe₃)₂は、PMe₃が計算コストを増大させてしまうために、CCSD(T)計算が現実的には不可能である。そこで、ONIOM法を適用したところ、ONIOM(CCSD(T):B3LYP)で、妥当な活性障壁と反応熱を得ることができた。

Pd系での結果、ONIOM法における置換基の電子的効果の考慮については当日発表を行う。

Table 1. Energy differences (mHartree) between the symmetry broken UHF and RHF methods, and $\langle S^2 \rangle$ value

	$E(\text{UHF})-E(\text{RHF})$	$\langle S^2 \rangle$
C ₆ H ₅ CN	-5.41	0.6551
Ni(PH ₃) ₂	-52.86	1.0657
Reac. (Ni)	-48.04	1.0945
TS (Ni)	-64.11	1.6332
Prod. (Ni)	-7.84	0.8902
Reac. (Pd)	-5.19	0.6419
TS (Pd)	-7.44	0.8616
Prod. (Pd)	-3.11	0.4708

Table 2. Activation barrier(E_a) and reaction energy(ΔE) calculated by various methods in the Ni(PH₃)₂-catalyzed C–CN bond breaking reaction (kcal/mol)

	E_a	ΔE
DFT(B3LYP)	15.9	1.8
RMP2	-12.5	60.5
RMP3	47.2	-43.8
RMP4(DQ)	-29.7	67.0
RMP4(SDQ)	-49.8	85.4
UMP2	42.3	27.1
UMP3	40.0	-11.8
UMP4(DQ)	34.5	24.5
UMP4(SDQ)	29.7	35.3
RCCSD	26.3	-4.6
RCCSD(T)	21.5	-2.3

Table 3. Activation barrier(E_a) and reaction energy(ΔE) in Ni(PMe₃)₂-catalyzed C–CN bond breaking reaction (kcal/mol)

	E_a	ΔE
B3LYP	13.6	-4.1
ONIOM(MP4(SDQ):B3LYP)	-90.7	68.2
ONIOM(CCSD(T):B3LYP)	20.2	-7.3