

ニッケル錯体による σ 結合切断反応の電子相関効果と酸化的付加反応の反応機構

(京大院工) ○大西裕也・中尾嘉秀・佐藤啓文・柳 茂好

【緒言】

ニッケル錯体は、生体におけるFe-Niヒドロゲナーゼや、C-CN結合切断反応の触媒¹のように多くの重要で興味深い触媒として作用するため、その電子的過程を量子化学計算により明らかにすることは意義深い。しかしながら、ニッケル錯体の量子化学計算は困難であることが知られている。その理由は、ニッケル原子のような第一遷移周期金属は原子価殻の3d、4s、4d軌道の電子相関が強いため、正しい結果を得るためにはMRSDCIやCASPT2、CCSD(T)法のような高精度な計算を行う必要があるためである。しかし、遷移金属錯体は一般に大きな分子であることから、このような高精度計算は非常に困難である。本研究では、ニッケル(0)錯体へのMeCNおよびH₂の酸化的付加反応について、様々な計算方法を用いて、反応の正しいエネルギー変化を求め、ニッケル錯体における主要な電子相関効果と反応機構を解明した。

【計算方法】

H₂の酸化的付加反応の構造最適化およびIRC計算には、DFT(B3LYP)法を用いた。MeCNの酸化的付加反応の構造最適化には、DFT(B3LYP)法とDFT(B3PW91)法を用いた。エネルギーの評価は、CASPT2、CASSCF、CCSD(T)、broken symmetry(bs) MP2-MP4(SDTQ)、DFT法を用いて行った。ニッケル原子に対して用いた基底関数は、ANO (atomic natural orbital)、cc-pVTZ、6-311G(f)、6-31G(f)、modified 6-31G(f) (m6-31G(f))、原子価電子を(311111/22111/411/1)で表現し2p電子までをStuttgart-Dresden-BonnのECPで置き換えたもの(SDB)、同様にChristiansenらのECPで置き換え原子価電子を(7511/6711/411/1)及び(761/681/51/1)で表現したもの(それぞれCE-TZとCE-DZの8種類である。その他の原子にはcc-pVDZ基底を用いた。CASPT2とCASSCF計算はMOLCAS5.4を用いて行い、それ以外の計算はGaussian 03を用いて行った。

【結果と考察】

Figure 1 に示すH₂分子の酸化的付加反応のpotential energy curve (PEC)をCASPT2(10e 10a)、CASSCF(10e 10a)、CCSD(T)、DFT(B3LYP)法を用いて求めた(Figure 2)。CAS計算におけるactive space(10e 10a)は五つの占有3d軌道と五つの非占有4d軌道から成る。これよりも小さな(10e 7a)では結果が(10e 10a)のそれと大きく異なり、これよりも大きな(12e 12a)と(10e 10a)の結果が同じであったことから、このニッケル錯体においては、3d軌道と4d軌道間の電子相関が重要であることが示唆される。また、Figure 2 に示すCASPT2(10e 10a)のPECは充分信頼できるものと考えられる。

CCSD(T)法は、ニッケルにcc-pVTZ基底を用いた場合にはCASPT2の結果に良く似た結果を与えるが、その他の基底を用いた場合はまったく正しい結果を与えない。DFT(B3LYP)法も基底関数依存性を示すが、

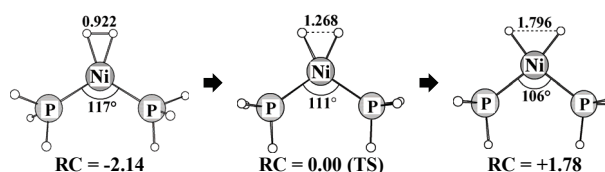


Figure 1. Geometry changes in the oxidative addition of H₂ to Ni(PH₃)₂. RC represents reaction coordinate (amu^{1/2} Bohr). Bond lengths are in angstrom and bond angles are in degree.

CCSD(T)法とは異なり、SDBでも比較的良い結果を得ることができた。また、bsMP4(SDTQ)法では滑らかなPECを得ることはできず、bsMP法は不適であることが明らかとなった。これは、broken symmetry Hartree-Fock解において高スピン成分の混入が、反応過程で一定でないためである。また、DFT法において汎関数の違いによる大きな差は見られなかった。以上の結果、Ni(PH₃)₂へのH₂の酸化的付加反応は吸熱過程であり進行しないことが明らかとなった。

MeCNの酸化的付加反応(Figure 3)のエネルギー変化を、CCSD(T)、DFT(B3PW91)、DFT(B3LYP)を用いて見積もったところ、Table 1 に示すようにH₂の酸化的付加と同様の基底関数効果が見られ、ニッケルにcc-pVTZかSDBを用いた場合、DFT法はCCSD(T)/cc-pVTZの結果とよく一致した。これらの結果より、この反応は、発熱反応であり、反応の進行が可能であることが明らかとなった。

以上のように、ニッケルに充分大きな基底関数を用いたDFT法による活性障壁や反応熱は、CCSD(T)法とよく一致した。しかし、H₂およびMeCNのNi(PH₃)₂への配位安定化エネルギー(BE)の見積もりでは、基底関数に関係なくDFT法はCCSD(T)法に比べて過小評価した。以上のことから、ニッケル錯体への酸化的付加反応のエネルギーの評価は、ニッケルにcc-pVTZ基底を用いたCCSD(T)計算かDFT計算が望ましく、結合エネルギーの評価はCCSD(T)計算で行わなければならないことが示された。

他の基底関数による結果や電子相関効果の詳細な解析については、当日発表を行う予定である。

【参考文献】

- (1) (a) Nakao, Y.; Oda, S.; Yada, A.; Hiyama, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7567-7576. (b) Nakao, Y.; Oda, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13904-13905.

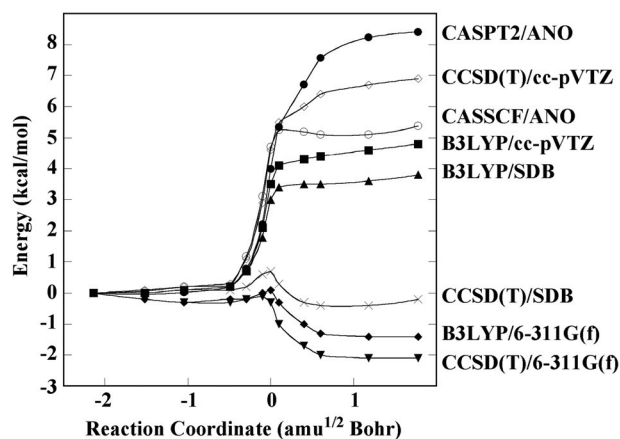


Figure 2. Potential energy curves in oxidative addition of H₂ to Ni(PH₃)₂ drawn with the CASPT2, CASSCF, CCSD(T), and DFT(B3LYP) methods.

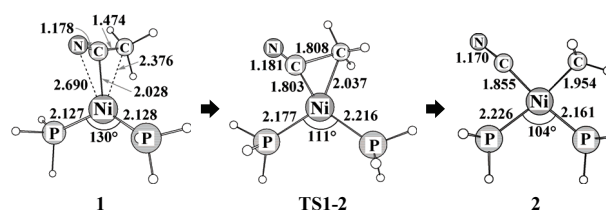


Figure 3. Geometry changes in the oxidative addition of MeCN to Ni(PH₃)₂. Bond lengths are in angstrom and bond angles are in degree.

Table 1. Binding energy (BE), activation barrier (E_a) and reaction energy (ΔE) (kcal/mol) of the oxidative addition of MeCN to Ni(PH₃)₂.

Basis	Method	BE	E_a	ΔE
cc-pVTZ	CCSD(T)	7.1	12.5	-8.7
	B3PW91	3.0	13.7	-4.7
	B3LYP	-0.7	14.2	-6.4
SDB	CCSD(T)	5.5	6.7	-19.9
	B3PW91	2.4	13.7	-5.3
	B3LYP	-1.4	13.7	-7.9
6-311G(f)	CCSD(T)	15.6	-0.9	-30.2
	B3PW91	13.8	5.3	-18.3
	B3LYP	10.5	6.1	-19.7