

## 2P042 ランタニド一価イオンによる化学結合切断過程に関する理論的研究

### ～ 相対論的モデル内殻ポテンシャル(MCP)法による反応解析 ～

(九大院総理工<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>)

○森 寛敏<sup>1</sup>, 塚本 晋也<sup>1</sup>, 三好永作<sup>1,2</sup>

**§ 1. 序・目的** ランタニド一価イオンは有機分子と気相で反応し、(代替) フロン分子の C-F 結合を触媒的に切断することが知られ、環境工学的な観点から注目されている。また、反応  $\text{RF} + \text{Ln}^+ \rightarrow \text{LnF}^+ + \text{R}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) の効率は、ランタニドイオンに依存して周期的に変化することが知られ、理学的観点からも、その反応機構の解明は興味深い。この C-F 結合切断反応には、これまでに、図 1 に示す (a) 挿入-脱離機構、及び (b) もり打ち機構の二つの反応機構が、Cornel・Hertwich・Zhang・Koyanagi らにより提案されている。だが、未だその反応機構は決定されていない [1-4]。本研究では、最近我々が GAMESS [5] 上で完成した相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) による分子構造最適化プログラムを *ab initio* 分子軌道法と連動し、ランタニド一価イオンの反応性と電子構造の関係を理論的観点から探ったので報告する。

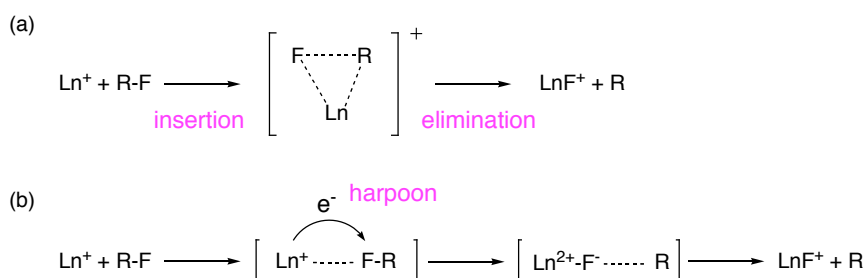


図 1 ランタニド一価イオンによる C-F 結合切断反応機構 ; (a) 挿入-脱離機構, (b) もり打ち機構

**§ 2. 計算方法** ランタニドを含んだ *ab initio* 分子軌道計算では、計算負荷を減らすため、一般に、有効内殻ポテンシャル (ECP) が使われる。だが、ECP 法では、価電子軌道の節構造を正しく再現できず電子相関が過大評価されるため、精密な分子物性値の見積もりに不安が残る。そこで本研究では、価電子軌道の正しい節構造を再現し、より精密に分子物性値を計算できるモデル内殻ポテンシャル (MCP) 法を適用し、電子相関・相対論効果を同時に取り扱った *ab initio* 計算 (MP2・CAS(RAS) SCF・CASPT2) による構造最適化・エネルギー計算を実行した。今回は、Ce・Gd・Yb の場合の反応経路解析を行った。計算に使用した基底関数は、以下に示した通りであり、電子相関用分極基底系を付随している。(スピン軌道-相互作用を除く) 相対論効果は、相対論的 MCP を使用することにより考慮した。

Ce・Gd・Yb: MCP-tzp [10s 10p 9d 10f 3g]/(4s 4p 3d 3f 1g) [6], C・F・H: cc-pVTZ  
CAS(RAS) SCF 計算で用いる活性空間には、次の軌道を選択した。

Ln: 4f・6s・(5d) 軌道 (Ln = Ce, Gd, Yb), F: 2p 軌道

MP2 計算には GAMESS [5] を、CAS(RAS) SCF, CASPT2 計算には MOLCAS [7] を使用した。

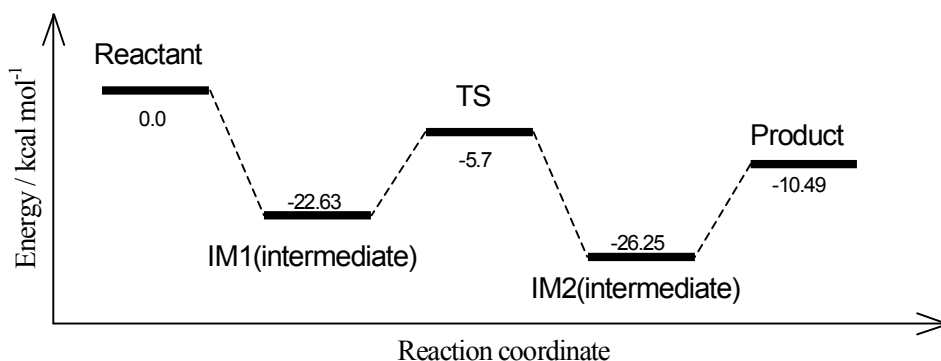


図 2 C-F 結合切断反応  $\text{CH}_3\text{F} + \text{Ln}^+ \rightarrow \text{LnF}^+ + \text{CH}_3$  の反応経路模式図 (各状態の構造は図 2 参照)

§ 3. 結果と考察 反応経路の解析を始める前段階として、まず、相対論的 MCP 法の精度を LnF (Ln = Ce, Gd, Yb) の分光学定数を見積もることによりチェックした。表 1 に平衡核間距離とイオン化ポテンシャルの結果について、実験値と共に示す。CASSCF・CASPT2 の結果はいずれの分子においても、よく実験値を再現しており、相対論的 MCP により高精度電子状態予測が実行できることが分かる。また、Ce, Gd, Yb の三つのランタニドに関しては、電子状態がほぼ単一配置理論で記述できることが確認できた。

表 1 CASSCF/MCP-tzp による LnF (Ln = Ce, Gd, Yb) の電子状態、結合長およびイオン化ポテンシャル

分子	電子状態	主配置	結合長 / Å		イオン化ポテンシャル / eV	
			Calc.	Exp. <sup>b)</sup>	Calc.	Exp. <sup>c)</sup>
CeF	$^4\Delta$	$(4f)^1(6s)^1(5d)^1$	2.077	-	4.92	5.53
GdF	$^8\Sigma$	$(4f)^7(6s)^2$	2.005, [1.942] <sup>a)</sup>	1.959	5.74, [6.39] <sup>a)</sup>	6.16±0.07
YbF	$^2\Sigma^+$	$(4f)^{14}(6s)^1$	2.069, [2.005] <sup>a)</sup>	2.016	5.32, [6.03] <sup>a)</sup>	5.91±0.05

a) 括弧内の値は CASPT2/MCP-tzp. PT2 計算には 5s5p 電子相関も取り込んでいる。b) Ref. [8], c) Ref. [9]

LnF (Ln = Ce, Gd, Yb) の電子状態が単一配置理論でほぼ記述できることが示されたので、本研究のターゲット反応の解析には、MP2/MCP-tzp (Ln) + cc-pVTZ (その他) を用いることにした。ここでは、計算結果得られた反応ポテンシャル曲面を、Yb<sup>+</sup> の場合について、図 2 に模式的に示している。また、各安定構造・遷移構造の幾何構造を図 3 に示す。構造最適化・遷移状態探索の結果、図 2b に見られるように、Yb<sup>+</sup> による C-F 結合切断反応の遷移状態は、もり打ち機構を支持する構造をもつ。また、遷移状態探索の結果、三員環中間体は見つからず、Yb<sup>+</sup> の場合については挿入-脱離機構の可能性が否定された。今回の MP2/MCP-tzp を用いた結果は、これまでに提出されている密度汎関数法に基づく理論研究の結果をフォローする結果である。一方、Ce<sup>+</sup>・Gd<sup>+</sup> の場合には図 2b に対応した準安定状態 (IM1) が見つかると同時に、三員環中間体に対応する遷移状態が新たに見つかった。これは、Ce<sup>+</sup>・Gd<sup>+</sup> の反応機構がもり打ち機構のみで進行するとしている密度汎関数法 + ECP を用いた理論研究と異なり、Koyanagi らの最新の実験データをフォローする結果である。現在、Ab initio 分子軌道計算と相対論的 MCP 法の連動により、残りのランタニド一価イオンによる C-F 結合解離反応機構を解析中である。詳細は当日報告する。

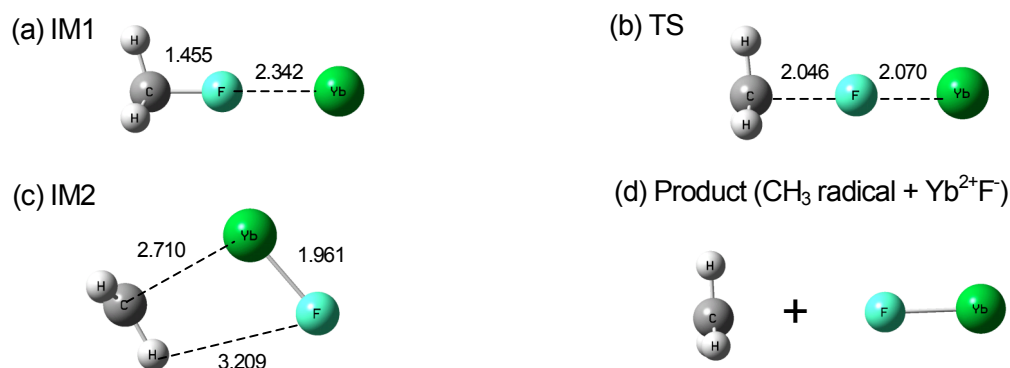


図 2  $\text{CH}_3\text{F} + \text{Ln}^+ \rightarrow \text{LnF}^+ + \text{CH}_3$  の反応経路上の安定・遷移状態構造 (in Å) (MP2/MCP-tzp + cc-pVTZ)

【参考文献】 [1] H. H. Corneli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9960 (1996). [2] R. H. Hertwig and W. Koch, *Chem. Eur. J.* **5**, 312 (1999). [3] D. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4153 (2002). [4] G. K. Koyanagi *et al.*, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **241**, 189 (2005). [5] (a) M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993), (b) 分子構造総合討論会 2006; 2E05., [6] MCP-online library: <http://meg.cube.kyushu-u.ac.jp/sapporo3/index.jsp> [7] G. Karlström *et al.*, *Comput. Mat. Sci.*, **28**, 222 (2003). [8] K. P. Huber and G. H. Herzberg, MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE IV., VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY (1979). [9] L. A. Kaledin *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **193**, 285 (1999).