

【緒言】 遷移金属錯体は、中心金属と周辺配位子が作り出す複合電子系が、多様で柔軟な電子状態を可能にするため、有機合成用の触媒や金属酵素、分子素子など多様な機能や物性を示す興味深い系である。これらの性質には電子が顕に関与しているため、遷移金属錯体の基礎的な理解のためには量子化学計算が必須である。しかし、一般に遷移金属錯体は、嵩高い置換基や配位子を多数有しており、これらが計算コストの増大を招くために、高精度計算が困難となっている。本研究では、有効ポテンシャルを用いることで配位子の合理的なモデル化を行い、大きな実在遷移金属錯体の高精度量子化学計算を試みた。

【方法と結果】 Quantum Capping Potential (QCP)法¹の考え方にに基づき、C原子の1s電子を置き換える有効内殻ポテンシャル(1式)に、追加のポテンシャル関数(2式)を加えることで、Me基の電子的性質を一電子で再現する有効ポテンシャルを新たに作成した。

$$U^{EP} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l \{U_l(r) - U_L(r)\} |l, m\rangle \langle l, m| \quad [1]$$

$$U_L(r) = -\frac{3}{r} \exp(-\zeta r^2) \quad [2]$$

ここで ζ が最適化されるべきパラメータである。本研究では PMe_3 配位子の lone pair orbital エネルギーを再現するように ζ を決定した。作成したパラメータを用いて、 $\text{M}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) からのエタン分子の還元的脱離反応の反応熱と活性化エネルギーを DFT(B3PW91)、MP4(SDQ)、CCSD(T)法で評価した。

Table に示すように、 $\text{M} = \text{Pt}$ の場合、 PH_3 錯体の結果は、 PMe_3 錯体のそれとは異なるが、有効ポテンシャルを用いた場合($\text{PC}^\#_3$)は、MP4(SDQ)法、DFT(B3PW91)法のいずれにおいても活性化エネルギー、反応熱、共に PMe_3 の結果をよく再現している。また、 $\text{M} = \text{Ni}$ の場合には MP 法が破綻し著しく不合理な結果を示すため、CCSD(T)法の適用が必要となるが、 $\text{R} = \text{Me}$ の場合には、分子サイズが大きいため CCSD(T)法を適用することができない。今回作成した有効ポテンシャルを用いることで、CCSD(T)法の適用が可能となり妥当な結果を得ることができた。

他の錯体に関する結果、電子的性質の再現性については当日発表を行う。

Table. Activation energy (E_a) and reaction energy (ΔE) (kcal/mol) of reductive elimination of ethane from $\text{M}(\text{Me})_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) calculated by the CCSD(T), MP4(SDQ), and DFT(B3PW91) methods.

R	CCSD(T)		MP4(SDQ)		B3PW91	
	E_a	ΔE	E_a	ΔE	E_a	ΔE
<u>$M = \text{Pt}$</u>						
Me	N/A	N/A	53.3	-5.0	51.6	-11.7
H	52.0	-2.0	49.6	-4.9	48.1	-9.0
$\text{C}^\#$	56.0	-1.2	52.2	-5.6	51.9	-9.6
<u>$M = \text{Ni}$</u>						
Me	N/A	N/A	-83.6	-109.6	20.4	-14.0
H	18.7	-6.5	-86.2	-110.8	17.7	-13.8
$\text{C}^\#$	21.7	-5.2	-83.5	-114.7	20.2	-13.5

【文献】 (1). DiLabio, G. A.; Hurley, M. M.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9578.