

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  
CO と H<sub>2</sub> の結合反応

○渡邊恵二郎<sup>1,2</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>

<sup>1</sup>北大総化院, <sup>2</sup>北大触媒研, <sup>3</sup>琉大理

kwatanabe@cat.hokudai.ac.jp

モリブデノセン[MoCp<sub>2</sub>] (Cp = cyclopentadienyl)は中心金属が2つのCp環でサンドウィッチされた構造を持つメタロセンの一種である。モリブデノセンは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、[MoCp<sub>2</sub>]はCOとの反応は容易に起こるのに対して、H<sub>2</sub>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ブロック効果の有無により説明されることが多い<sup>[2], [3]</sup>。

系間交差は2つの異なる電子状態のポテンシャル面間のシーム上で起き、このシーム上のエネルギー極小点(minimum energy intersystem crossing point : MEISCP)はスピン状態が変化する反応の遷移状態となり得る。それゆえに、MEISCPの構造と電子状態は反応性の解釈や予測において非常に重要であるが、これまでエネルギーに関する議論は行われているものの、構造や電子状態に関する詳細な解析はあまり行われてこなかった。そこで[MoCp<sub>2</sub>]及び[W Cp<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、その微視的なメカニズムを理論的に解明することを目的として研究を行った。

最初に、[MoCp<sub>2</sub>]へのCO及び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>では10.2 kcal/mol 不安定となった(Figure 1)。この結果から、H<sub>2</sub>の結合反応ではMEISCPが反応の遷移状態となっており、H<sub>2</sub>結合反応においてはスピブロック効果が支配的となると考えられる。一方、COの結合反応では系間交差は速やかに進行すると考えられる。

次に、H<sub>2</sub>結合反応におけるMEISCPを経由する反応経路を詳細に解析するためmeta-IRC(intrinsic reaction coordinate)計算を行った。Figure 2は、meta-IRC計算から得られた一重項状態と三重項状態のポテンシャルエネルギーをMo-H距離とCp-Mo-Cp角に対してプロットしたものである。その結果、Mo-H距離だけでなく、Cp-Mo-Cp角が一重項状態と三重項状態のエネルギー差を縮める寄与を与えていることが明らかになった。

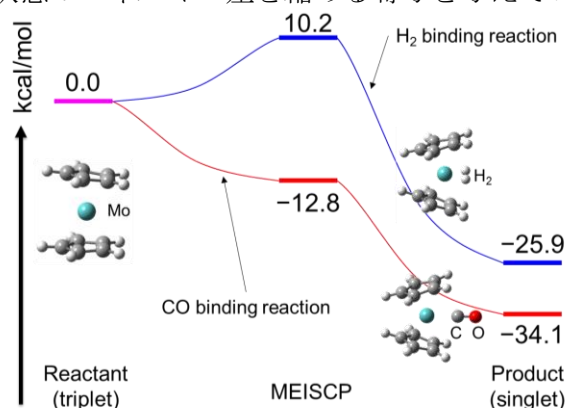


Figure 1. Potential energy profile of binding reaction to molybdenocene.

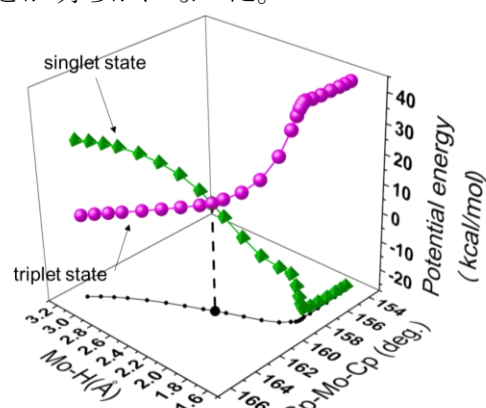


Figure 2. Change of energy and structural parameter around MEISCP of H<sub>2</sub> binding reaction.

[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