

Winmostar 上で DFT 計算と PIO 計算を組合せる固体表面触媒反応経路推定

志賀昭信

ルモックス技研(〒305-0032 茨城県つくば市竹園 2-18-4-302)

1 はじめに

反応機構の計算化学的研究の最大の利点は反応の遷移状態(TS)と活性化エネルギーが求められることである。しかしながら現実の固体触媒表面反応の TS となると事は簡単ではない。妥当なサイズのクラスターモデルを採用しても多大な計算時間、コストが掛かる。精度は粗くても手軽な擬 TS (TS*)の推定方法が望まれる。

化学反応の過程を軌道相互作用の過程として眺めると、反応に関わる分子軌道は、分子同士の変形に伴って混合し、軌道相互作用によって最大の安定化が得られるように変化・局在化していることがわかる。藤本は相互作用をしている分子系を二つのフラグメント分子に分割し相互作用を各フラグメント分子の分子軌道を用いて相互作用軌道対(Paired Interacting Orbitals (PIO))として表現する方法を提唱した。[1] 基質と触媒が変形しながら TS となるための軌道(互いの PIO, すなわち反応のための軌道:反応軌道)を作り出し, この PIO の重なりを強めることによって TS へ, そしてさらに生成物へと変化してゆくことになる。

均一系触媒反応については TS を求め IRC 計算行う反応経路決定が日常的に報告されている。この触媒反応経路上の分子の構造変化の PIO 解析は触媒反応の理解とともに反応の TS を求める合理的な初期構造の発生にも有用である。その経験を積み重ねば PIO だけで TS も含めておよその反応経路を推定することも可能となるであろう。

有機電子論と混成軌道は化学反応の理解に有用な考え方として広く使われている。PIO は分子軌道における軌道相互作用の考え方に基いて有機電子論や混成軌道の概念をリニューアルしたものである。二、三の反応を例にとって Winmostar[2a]上で DFT 計算と PIO 計算[2b]を組み合わせて TS*を推定し反応バリアを見積もる方法を提案する。

2 反応バリアを見積りの手順

- i) 反応の出発物状態と生成物状態を DFT 計算で求める。
- ii) 反応部位を近づけて仮の構造を 2 個作る。
- iii) 該 2 仮構造を反応部位で Fragment[A]と Fragment[B]に分割し PIO 計算を行う。
- iv) Contour Map を用いて該仮構造の一方が出発物サイド、他方が生成物サイドにあることを確かめてから該仮構造の全エネルギーを DFT 計算で求める。
- v) 仮構造を変形し ii)、iii)、iv) を繰り返し 2 仮構造の Contour Map と全エネルギーが十分近くなった時点でどちらか一つの構造を TS*とする。
- vi) TS*の全エネルギーと i) の出発物状態の全エネルギーの差を反応のバリアの見積もりとする。

3 反応例

1 Ziegler 触媒によるエチレン重合反応機構

Ziegler 触媒によるエチレン重合反応機構については Cossee 機構が広く受け入れられている。 $[\text{CH}_3\text{TiCl}_2]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ 系の遷移状態(TS)を DFT-B3LYPLANL2DZ for Ti, 6-31G* for the rest レベル構造最適化した。さらに IRC 計算によってエチレン配位錯体、プロピル Ti 錯体へと至る中間状態の構造(INT)を得た。Fig. 1 に energy diagram を Fig. 2 に各(INT)の PIO-1 の contour map を示した。TS が(INT3)と(INT4)の間にあるのが分り、(INT3)を TS*と推定することができる。

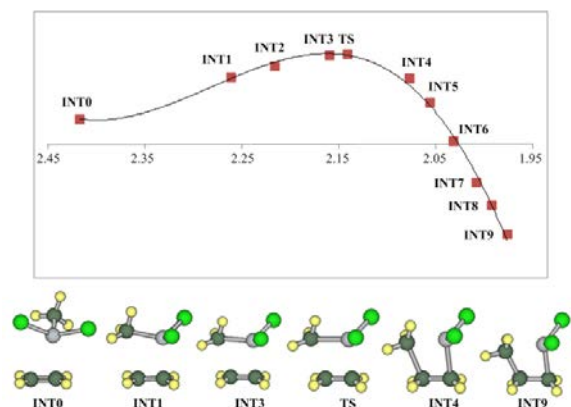


Fig. 1 The energy diagram of C_2H_4 insertion into Ti- CH_3 bond.

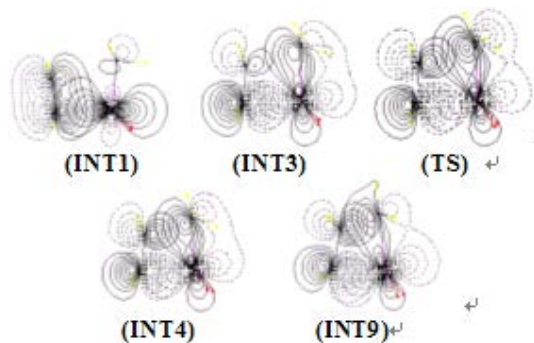


Fig.2 Contour maps of PIO-1 of each (INT)

2 酸化インジウム上でのアセチル(Ac)の水和による酢酸(AcOH)の生成

酸化インジウム上でアセトアルデヒドは H_Ac として解離吸着する。また H_2O は H_OH として解離吸着する。In 8 個のクラスターモデル上での(1)式のバリアを見積もる。



In8 上で Ac の隣接位置に H_2O を H_OH として吸着させた In8H_Ac_H_OH_00 のから出発する。Ac のカルボニル C と OH を接近させて中間状態 In8H_Ac_H_OH_03 と In8H_AcOH_01 をつくる。

それぞれの構造最適化を実施すると前者は出発物に戻り後者は酢酸(AcOH)に至った。構造最適化の途中からエネルギーのほぼ等しい $\text{H}_\text{Ac}_\text{H}_\text{OH}_03$ および $\text{H}_\text{AcOH}_01\text{no}2$ を選び PIO 解析をおこなった。それぞれの PIO-1 と PIO-2 の contour map はポスターで示す。前者(In8H_Ac_H_OH_03)では Ac のカルボニル C と OH 間の同位相の重なりは非常に小さく(PIO-1)逆に顕著な反位相の重なり(PIO-2)が観察される。一方、後者(In8H_AcOH_01no2)ではアセチルのカルボニル C と OH 間に顕著な同位相の重なり(PIO-1)が観察されるが反位相の重なりは観察されない。両状態間の全エネルギーはほぼ等しいから(1)式の遷移状態(TS)はごく近辺にあると推定することができる。ここでは $\text{H}_\text{AcOH}_01\text{no}2$ を擬 TS(TS*)として反応バリアを見積もった。

3 Ac と酢酸(AcOH)からのメチリデンカルボン酸(CH_2COOH)によるアセト酢酸(AcAcOH)の生成

In 8 個のクラスターモデル上での(2)式の AcAcOH 生成反応バリアの見積もりを上記 2 と同様にして行った。詳細はポスターで示す。



[1] H. Fujimoto, T. Yamasaki, H. Mizutani, N. Koga, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 6157

[2] a) <http://winmostar.com> b) LUMMOXTM, sold by Ryouka System Inc. (Tokyo)