

# GRRM/AFIR 法と遷移状態理論を組み合わせた触媒サイクルの速度解析 —経路競合を考慮した位置および立体選択性—

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>) ○住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

**[研究背景]** これまでに様々な触媒サイクルの全貌が量子化学計算によって解明されてきた。多くの先行研究ではエネルギープロファイル上の最も高い遷移状態(TS)を律速と仮定し、その TS を解析することで反応の起こり易さや選択性が議論されてきた。しかし、ターンオーバー頻度(TOF)や位置および立体異性体の生成比など、実験値と比較し得る量を議論する際には、エネルギープロファイルを議論するのみでは不十分である。実際、最も高い TS のみが TOF を支配するわけではないことがいくつかの系において報告されている[1]。

TOF や異性体の生成比などを見積もるには、①関与し得る全ての中間体と TS を探索し、②速度解析により反応物、全ての中間体、生成物、および全ての副生成物の濃度の時間発展をシミュレーションする必要がある。これまで、複雑な触媒サイクルでは①を系統的に行うことが困難であったが、GRRM プログラムによりこれが可能となった。そこで本研究では、GRRM/AFIR 法[2]による経路探索で副生成物への経路を含む触媒サイクルの全貌を構築し、さらに遷移状態理論に従った速度解析によって TOF や位置および立体異性体など副生成物を含めた全生成物の生成比を予測するプログラムを開発した。

**[計算手法]** 単純かつ分岐が多い触媒サイクルの例としてオレフィンメタセシス反応を選んだ。オレフィンとしてプロペン、触媒として CH<sub>2</sub>カルベンをもつ図 1 のモデル Ru 触媒を用いた。中間体および TS は AFIR 法で探索した。また、反応物が配位または解離する無障壁の経路に対し変分型遷移状態(VTS)を求めた。得られた全 TS および VTS でカノニカル速度定数を求め全速度式を Runge-Kutta 法により解析した。

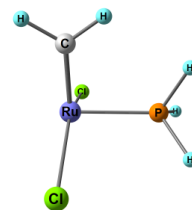


図 1. 触媒として用いた Ru 錯体

**[計算例]** 図 2 にプロペンが VTS を経て触媒に配位し、TS を経てメタラサイクルを形成、さらに TS を経てプロペンまたはエチレンを生成する経路に沿ったエネルギープロファイルを示す。当日は、起こり得る全てのメタセシス反応経路を考慮した速度解析を行い、TOF および生成物と副生成物の生成比を算出する。

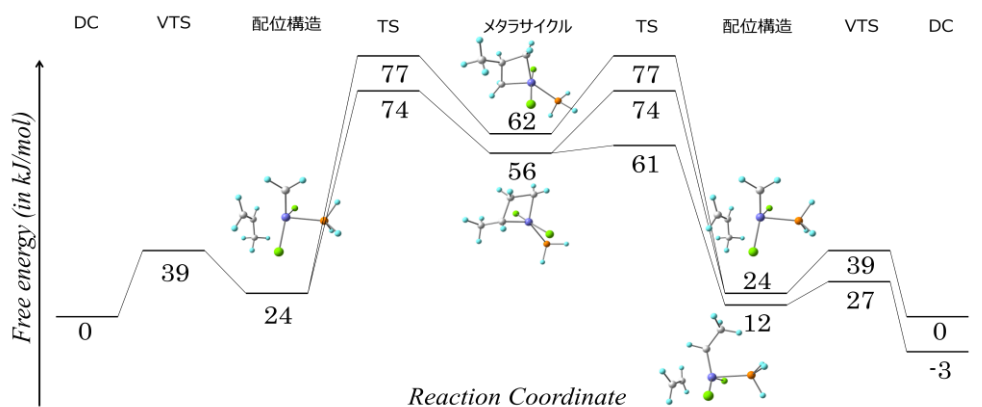


図 2. B3LYP 法による Ru 触媒(図 1)を用いたプロペンのメタセシス反応経路(抜粋)

## [参考文献]

- [1] S. Kozuch and J. M. L. Martin, Chem. Phys. Chem. **12**, 1413 (2011).
- [2] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 3683 (2013).