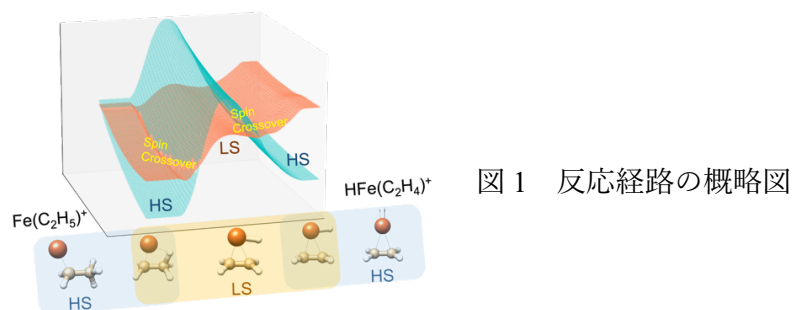


鉄触媒によるエチルカチオンの三重項－五重項間のスピン反転の反応性
(Two-state reactivity in Fe-catalyzed β -hydrogen elimination of ethyl cation)

○村上龍大^{1,2}、高柳敏幸¹(¹埼玉大院理工、²上智大理工)

【序】金属触媒反応では、複数のスピン状態の行き来が重要な役割を果たす可能性が高いため、スピン反転反応機構を理解する必要がある。本研究では、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ から $\text{HFe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ へのベータ水素脱離反応中のスピン反転の効率についての研究を行った[1]。鉄錯体の基底状態は高スピン(HS)の5重項状態であり、スピン状態を保持したままの反応経路では遷移状態での高いエネルギー障壁を超えなければならない。ところが、遷移状態付近では低スピン(LS)の3重項状態のエネルギーが低くなる(図1)。以下、スピン反転非断熱反応メカニズムについて議論する。



【手法】時間依存による遷移状態波束(TSWP)計算を行い、累積反応確率を求めた。反応座標方向を含む3自由度(3D)のハミルトニアンを定義し、 8×8 のポテンシャル行列を用意した。第一原理計算レベルや TSWP 計算のパラメータは論文に記す[1]。さらに1次元 TSWP 計算も行った。

【結果】TSWP3Dによる累積反応確率 $N(E)$ はスピン軌道相互作用(Hso)の大きさに依存するが、ある程度で飽和状態になることが分かる(図2)。ポテンシャル交差点を1回通過した時の Landau-Zener 非断熱遷移確率を全8状態に対して積算した累積確率が図3赤線の $N(E)$ である。この $N(E)$ は TSWP1D の $N(E)$ (図3黒線)に比べて極めて小さい。図2と図3の結果から、スピン反転反応を起こすにはポテンシャル交差点を何度も通過することが重要である事が解明された。さらに TSWP1D の $N(E)$ から完全反射現象が起こっていることが明らかとなった。

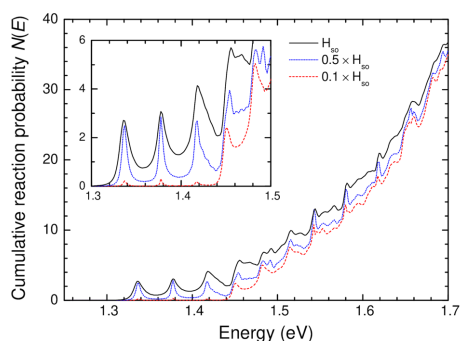


図2 TSWP3D の $N(E)$

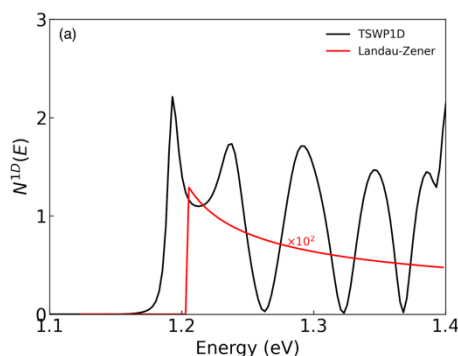


図3 TSWP1D の $N(E)$

References

[1] T. Murakami, T. Takayanagi, Triplet-quintet spin-crossover efficiency in β -hydrogen transfer between $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ and $\text{HFe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, *Comput. Theor. Chem.* (2022) <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4181575>