

課題名 (タイトル) :

遷移金属錯体の触媒作用に関する理論的解析

利用者氏名 : 若槻 康雄

所属 : 和光研究所 基幹研究所 侯有機金属化学研究室

1. 近年の計算機および分子軌道法計算ソフトのめざましい発展により、実験的に決定が困難な遷移状態の構造が理論計算により推定可能になったという意義は大きい。本課題では工業的利用の大きな可能性を持つ希土類錯体/有機アルミニウム触媒によるブタジエンのハイシス重合反応の解析を計算対象としている。金属錯体の中でも特に不安定な希土類金属の錯体が対象であるため、中間状態を調べる実験的手法には限界があり理論計算によるシュミレーションが不可欠である。

前年度までの理論計算による反応ルート探索の結果、従来広く受け入れられている Ziegler 型のオレフィン重合メカニズムとは大きく異なるルートが見いだされた。常識的な反応パスでは無いために、この結果を疑問視する意見が特に実験家の中で根強い。

2. Gaussian09 パッケージに含まれる DFT 計算 (B3LYP) を行った。反応中間体のみならず遷移状態に対しても構造とエネルギーを求めた。希土類金属 (主に Gd) については pseudo potential と対応する波動関数を適用した。Al を含むその他の原子 (53 コ以上) には 6-31G* の基底関数を使用した。

3. 本年度は主に計算シュミレーションの正しさを証明するための実験的証拠を得る事に時間を費やしたので、当初予定した計算機利用は殆どできなかった。しかし、実験的に間違いのない証拠を得る事ができたのみならず、それをベースに新たな触媒反応を開発する事ができた (特許申請手続中)。これは理論計算による予測がなければ到底想定できず、従って開発に至らなかった反応であり、理論計算の有り難さを実感している。理論物理と実験物理が相互作用しながら発展してき

た状況が、触媒化学反応という化学的プロセスにもあてはまる時代になってきた例といえよう。

4. まとめ

現在のところ、2 で述べた計算方法は十分に信頼性ある結果を与えているように見える。触媒化学分野で実験結果の単なる説明に利用されて来た理論計算が、反応予測、設計に利用出来る可能性を示している。

5. 今後の計画・展望

希土類錯体/有機アルミニウム触媒系について現在までの計算対象となっていた希土類金属は Gd であった。金属の違いはブタジエン重合系でも実験的に大きく影響する事が確認されており異なる生成物を与える。来年度は他の希土類金属、特に Nd, Sm について理論解析と反応予測について検討してゆく予定であり、実験と理論計算の両面で相補的に進め、新たな触媒反応の開発につなげてゆく。

6. 利用研究成果が無かった場合の理由

今年度については実験成果のみで計算機の利用の機会が殆どなかったが、実験的に以前の理論シュミレーションの正しさを確認出来た意義は大きい。

