

Winmostar 上での触媒反応の“相互作用軌道対(PIO)解析”

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)

[緒言]

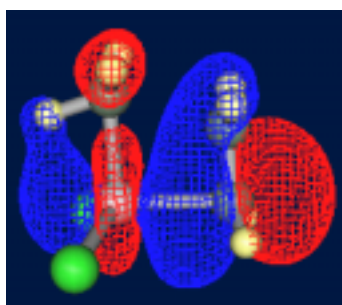
分子軌道計算で求められた反応経路上の配位錯体、中間体、TS、生成物に於いて触媒と反応物質間に働く相互作用を電子の軌道相互作用として表現、可視化することは触媒反応の理解、触媒活性予測、触媒開発のための作業仮説の設定に役立つものと思われる。ここではZN触媒によるオレフィン重合、シリカ担持AlCl₃触媒のルイス酸活性点、La@C82に対するアダマンチリデン(Ad)のレジオ選択的付加に関するPIO解析例を示す。

[方法]

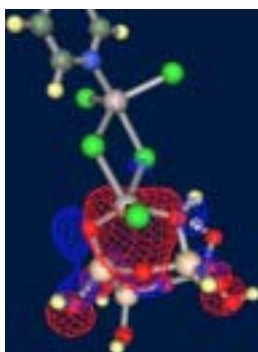
解析の対象となる反応の配位錯体、中間体、TS等の構造は別途Gaussian, GAMESS等で求めて置き、これを合体系[C]とする。[C]を任意の[A]部分と[B]部分、例えばZN触媒重合では[A]を触媒部分、[B]をオレフィン部分に分割し、[A]-[B]間の相互作用を藤本らの提唱した[A]と[B]の分子軌道を使って“相互作用軌道対(PIO)”として表現する方法を用いた。[1] PIO計算にはWinmostar V.3802とLUMMOXを用いた。[2]

[結果]

各例について最も大きな相互作用を表すPIO -1の電子密度図を以下に示す。PIO解析の詳細およびカノニカル分子軌道依存性はポスターにて説明する。

CH₃TiCl₂/C₃H₆ insertion TS

HF/3-21g 基底 PIO-1

(Si₄O₄)(OH)₇(¹AlCl₂)(²AlCl₃)₂(Py)

HF/3-21g 基底 PIO-1

Ad addition to La@C₈₂

EHMO PIO-1 参考文献

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

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