

博士論文

不均一系触媒反応機構および

有機ケイ素化合物の反応性に関する理論的研究

(Theoretical Studies on Mechanism of Heterogeneous Catalytic
Reactions and Reactivity of Organosilicon Compounds)

三浦 俊子

目次

| | |
|---|-----------|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 第 1 章の参考文献 | 9 |
| 第 2 章 Pt(111)表面上におけるエチレン水素化反応 | 11 |
| 2-1 緒言 | 11 |
| 2-2 理論計算 | 11 |
| 2-3 計算結果 | 12 |
| 2-3-1 Pt ₇ クラスターによる予備計算 | 12 |
| 2-3-2 清浄な Pt(111)表面への吸着 : Pt ₇ および Pt ₁₀ クラスターモデル | 12 |
| 2-3-3 第 1 段水素化反応 <Pt _x -H + C ₂ H ₄ → Pt _x + C ₂ H ₅ > : di-σ 吸着 | 15 |
| 2-3-4 第 1 段水素化反応 <Pt _x -H + C ₂ H ₄ → Pt _x + C ₂ H ₅ > : π 吸着 | 17 |
| 2-3-5 第 2 段水素化反応 <Pt _x -H + C ₂ H ₅ → Pt _x + C ₂ H ₆ > : di-σ 吸着・π 吸着共通 | 17 |
| 2-4 考察および実験結果との比較 | 21 |
| 第 2 章の参考文献 | 23 |
| 第 3 章 NiO(111)表面上におけるギ酸分解反応 | 25 |
| 3-1 緒言 | 25 |
| 3-2 理論計算 | 25 |
| 3-3 計算結果 | 26 |
| 3-3-1 (NiO) ₄ と HCOO-(NiO) ₄ -H クラスターの電子構造 | 26 |
| 3-3-2 bidentate 型から monodentate 型への立体配置の変化 | 29 |
| 3-3-3 CO 軸を中心とした HCOO の回転 | 33 |
| 3-3-4 ギ酸アニオンから表面 O 原子への H 原子移動 | 33 |
| 3-4 考察および実験結果との比較 | 33 |
| 第 3 章の参考文献 | 40 |
| 第 4 章 燃料電池正極における酸素還元反応 | 42 |
| 4-1 緒言 | 42 |
| 4-2 Pt 電極 | 42 |
| 4-2-1 平衡電極電位の算出 | 42 |
| 4-2-2 結果と考察 | 46 |
| 4-3 窒素置換炭素電極 | 53 |
| 4-3-1 平衡電極電位の算出 | 53 |
| 4-3-2 結果と考察 | 53 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4-4 | 結論 | 60 |
| | 第4章の参考文献 | 66 |
| 第5章 | 有機ケイ素不飽和化合物の化学 | 67 |
| 5-1 | 緒言 | 67 |
| 5-2 | アシルポリシランの熱反応から生成するシレンとジフェニルケトンとの反応 | 68 |
| 5-2-1 | ヒパロイル-およびアダマントイル-トリス(トリメチルシリル)シランとジフェニルケトンとの反応 | 68 |
| 5-2-2 | 理論計算 | 74 |
| 5-2-3 | 理論計算の結果と考察 | 74 |
| 5-3 | <i>cis</i> -および <i>trans</i> -1- <i>tert</i> -ブチル-4,5-ジメチル-2-フェニル-2-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンの合成と熱的性質 | 88 |
| 5-3-1 | 1-silacyclohex-4-ene の合成と熱反応 | 89 |
| 5-3-2 | 理論計算 | 94 |
| 5-3-3 | 理論計算の結果と考察 | 94 |
| 5-4 | 結論 | 99 |
| | 第5章の参考文献 | 102 |
| 第6章 | 総括と展望 | 105 |
| | 第6章の参考文献 | 112 |
| | 謝辞 | 113 |

第1章 序論

人間の果て無き探求心とたゆまぬ努力の結果、物質の成り立ちが微視的な領域まで解明されてきた。古代にはこれ以上細かく分けることはできないと考えられた「原子」という物質の単位も、今ではさらに詳しく見ると「素粒子」の組み合わせでできていることまでわかっている。化学反応の本質を調べていくと、物質内において、素粒子の一つである電子の状態が大きな役割を果たしていることが明らかになった。1926年に電子の運動を表す Schrödinger 方程式という量子力学の基本関係式が見出された後、その近似解を得るために様々な方法が工夫されてきた。さらに1950年頃の商用コンピューターの出現も加わり、共に発展してきたのが計算化学である。

現在では理論化学と言えば計算化学を意味するが、「計算化学」という名称は比較的新しい。理論化学とは、化学現象を理論的手法で理解・説明しようとするものであるが、分子の電子状態を記述する量子論、分子状態の動的変化を取り扱う動力学、分子の集合状態を記述する統計的手法という三つの理論的方法がある。しかし、量子化学の黎明期には、扱える対象は小さな孤立分子の電子構造に限られていたので、量子化学と理論化学は必ずしも同義ではなかった。その後、計算機とソフトウェアの進歩により、計算機実験という手法が一般的になり、また分子動力学に代表されるような集合体を扱う手法も加わって、「計算化学」という分野が確立した。これらを用いて化学現象を解明するのだが、ここでは特に量子論に基づく電子構造論の発展の歴史について記す。

1897年に電子が発見され、物質中の電子の理論に理論物理学が挑戦した。そして古典力学では無理であったため、量子論が用いられるようになった。1925～1926年には、Heisenberg と Schrödinger が量子力学の体系化を行った。1927年に Heitler と London は、電子は原子の間に結合を作る作用があるので、分子中の電子状態によって化学結合の本質を理解できることを示した。化学結合は、化学現象の重要な部分である。これがわかれば分子構造が決定でき、その強さは物質の安定性や反応性を支配する。また電子励起状態がわかれば、電気・磁気・光特性など物質の機能を表すことができる¹。

理論計算は最初 Hartree-Fock (HF) 法で始まり、1990年頃までは主要な計算方法であった。現在でも、NMR の化学シフトの計算などでは使われている。本研究で用いた密度汎関数法 (density functional theory : DFT) は、それまでの Fermi-Dirac 以来の電子密度理論の研究成果を基礎にして 1964年に Hohenberg-Kohn により定式化され、1965年には1電子軌道を用いた解法である Kohn-Sham 法が提案された。この流儀は1電子軌道を必要としないという、本来の理論的枠組みからは外れているが、実用的な意味では優れており、これ以降、この流儀が定着し、この枠組みの中で改良を重ねた計算手法が現在まで主流となっている。1988年には一般化勾配近似である Becke88 交換汎関数、Lee-Yang-Parr 相関汎関数が発表され、一気に精度が向上した。DFT 計算の変遷を見ると数値積分技術が向上し3中心積分までを計算するとともに、精度のよい相関汎関数を使用できるようになった。1990年代から実用性が増し、実験結果の解析・解釈を行うために日常的に DFT 計算が用いられるようになった。その後、クーロンおよび交換・相関ポテンシャルのフィッティングを行わない方式も提案され、数値積分上のさらなる精度の向上が図られた。汎関数については、局所汎関数から勾配補正汎関数へ、さらに1993年に HF 交換項を DFT 汎関数と組み合わせたハイブリッド (hybrid) 汎関数 (B3LYP 等) が出現したことにより、多くの系で化学的精度の計算結果が

得られるようになったことも、DFT 計算の急速な普及を加速した。さらに励起状態計算についても、Runge-Gross 定理に基づいた時間依存密度汎関数理論が開発され、計算の道が開かれた。

精度を上げてきた DFT 計算にも問題点は残されている。例えば、バンドギャップの過小評価、解離ポテンシャルの非物理的な振る舞い、活性化エネルギーの過小評価、共役系の分極率の発散、電荷移動およびリユードベリ励起エネルギーの過小評価など、長距離の交換相互作用をうまく記述できないことである。

DFT 計算を実施するに当たっては、対象によってどの交換・相関汎関数を選択するかが重要な問題になる場合がある。現在のところ、厳密で万能な汎関数は見つかっていないことから生じる問題であるが、現在も精力的に新しい汎関数の開発・改良が続けられており、今後大きな分子、開殻系などへ適用範囲が広がり、定量性も向上することが期待できる。小さな分子の電子状態の解明から始まった理論計算が、今や研究対象は分子の構造や変化、化学反応の機構、生命・宇宙スケールの化学過程など、化学反応を伴う各分野に広がりを見せている。現在も新たな可能性を秘めて成長している研究手法だと言える。今後、さらに精度を増し、信頼度が向上していくことであろう。

このように発展してきた量子化学に基づく理論計算によって、通常、実験的には化学反応の反応前と反応後の安定構造しか得られなかったのが、反応途中の変化の詳細を垣間見ることができるようになった。反応機構の研究は、初めは速度論的な解析に基づいていたが、次第に分光法による研究に移ってきた。それでも、「見える化学種」が活性種であるかどうかは、常に疑問が残る。理論計算は量子論に基づいたシミュレーションであり、現実世界ではないが、安定種の赤外および紫外・可視吸収スペクトル、XANES、NMR スペクトルなどと、要所要所で、対応を確かめることにより、今では、かなり現実世界を反映したものとなっている。このような対応を取りつつ、予想される反応経路に沿って、構造とエネルギーの変化を追跡することにより、実験だけからは得られない、遷移状態の構造や活性化エネルギーについての情報を得ることが可能となる。

たとえば、第2章で扱っているエチレン水素化反応の解明の経緯について取り上げてみる。金属表面上のエチレンの挙動については、以前より分光分析法を用いて観察されてきた。特に Pt(111) 面上のエチレン水素化反応について注目して過去の研究例を挙げる。1977 年 Sexton らが EELS (electron energy loss spectroscopy) で中間体の検出を試みた結果、エチリジン (ethylidyne) が多かったことから、その前段階のエチリデン (ethylidene) 生成が水素化反応の第 1 ステップであるとした²。実験的には安定構造しか得られないことによる当然の結論であろう。1995 年には Somorjai らが反応中の Pt 触媒表面を SFG (sum of frequency generation) で、気相を GC (gas chromatography) で観察した結果、ターンオーバーとの関連から di- σ 吸着エチレンは水素化反応が遅く、主に π 吸着エチレンがエタンの生成に関与していると結論付けた³。そしてエチリジンについては、反応中、多くの吸着サイトを占めているが、水素化反応には関わっていないとした。1996 年 Zaera の報告でも同様の結論が導き出されている⁴。IRAS (infrared reflective absorption spectroscopy) の測定によってエチリジンの存在が確認されたが、TPD (thermal desorption spectroscopy) の結果によってエチリジン自身は水素化しないものの、エチレンの水素化反応において重要な役割を担っていると推測している。金属表面を不動態化し、エチレンの反応に適した吸着サイトを提供していると考えている。このように Pt 表面におけるエチレン水素化反応に関わっていると思われる吸着種のうち、実際に水素化してエタンを生成しているのは主に π 吸着エチレン、そして僅かに di- σ 吸着エチレン、最も安定な吸着種であるエチリジンはほとんど水素化しないという実験結果が得られてきた。しかし、これではまだ水素化前の反

反応物の状態がわかってきたに過ぎず、反応中間体がわからないと反応機構も解明できたとはいえない。おそらくエチレンに対して水素が1原子ずつ付加し、2段階の水素化で起こってエタンが生成すると考えられるが、第1段階水素化反応の生成物である吸着エチルについては実験ではほとんど捉えられていない。1996年に Somorjai らがエチレンと水素の気圧が高い反応条件下でエチルの存在を確認しているが⁵、その他の条件では観察されていない。このように反応中に生成する不安定な反応中間体を実験的に観察するのはやはり非常に困難であることがわかる。また、反応が進行するための活性化エネルギーについても色々な実験結果があり、前出の Zaera はエチル生成反応が律速段階としており、Somorjai らはエタンが生成する第2段階水素化反応が律速という異なった結果を得ている。反応条件によって二つの水素化反応の活性化エネルギーの大小関係は変化するという解釈もできる。

一方、1990年前後から発達してきた理論計算によっても金属触媒表面上におけるエチレンの挙動が検討されてきた。それらは主に吸着構造の安定性について扱ったものである。Pt(111)面上のエチレン水素化反応についての過去の計算結果では、1990年の Minot らの拡張 Hückel 理論を用いた計算の報告がある⁶。吸着水素2原子と気相のエチレンが反応する Eley-Rideal 機構が最も有利であり、水素化が2段階で進行して吸着エチルを経由する場合は、第2段階水素化反応の方が活性化エネルギーが高いという結論を導き出している。

第3章で取り上げたギ酸の分解反応も、以前からよく知られている化学現象である。ギ酸は室温条件下で、金属または金属酸化物表面で解離吸着してギ酸アニオンと表面 OH 種を生じる。1967年には、田丸らが ZnO および MgO 上におけるギ酸分解反応を、IR によって調べている⁷。その結果によると、ギ酸は金属酸化物表面上で解離してギ酸アニオンと金属原子が結合し、同時に H₂O を生じる。さらにギ酸アニオンが分解すると、CO₂ が生じ、H は表面上に残る。そして、この表面 H を新たなギ酸が攻撃すると、分子状の H₂ が生成するという反応機構を導き出した。中辻らは MgO (001) 表面上におけるギ酸の分子・解離吸着の反応経路と機構を *ab initio* 分子軌道法で調べている⁸。その結果、ギ酸が MgO 表面上に分子吸着するとき、活性化エネルギーなしに反応が進行した。その後 O—H 結合が切れてギ酸アニオンは Mg 原子上に、プロトンは O 原子上に解離吸着する。ギ酸アニオンが金属酸化物表面上に吸着するとき、bridge、bidentate、monodentate の3つの構造が考えられる。実験的に bridge または bidentate 型吸着をしていると考えられるが、計算によると、最も安定な構造は、ギ酸アニオンの二つの O 原子がそれぞれ異なる Mg 原子に結合した bridge 型吸着だとしている。その後、中辻らは ZnO を用いた系で同様の計算を行っている⁹。ZnO(10 $\bar{1}$ 0)について検討した結果、*cis*-HCOOH と *trans*-HCOOH で挙動が異なる点があった。*cis* 体は活性化エネルギーなしで表面吸着し、解離するときには活性化エネルギーを必要とした。一方 *trans* 体は活性化エネルギーなしで解離吸着した。ギ酸アニオンは、Zn 原子に bridge 吸着および monodentate 吸着する構造が安定であった。monodentate 吸着では、Zn 原子に隣接する O 原子にプロトンが吸着して OH となり、これがギ酸アニオンの二つの O 原子のうち、表面に結合していない O 原子と相互作用して安定化していると考えられる。最も安定なのは bridge 吸着であり、monodentate 吸着が bridge 吸着に構造変化するためには、14.7 kcal mol⁻¹ の活性化エネルギーが必要だとしている。bidentate 吸着は、他の二つの吸着構造に比べて 24 kcal mol⁻¹ ほど不安定であった。また、ギ酸アニオンが二酸化炭素と水素に分解する反応で C—H 結合が切れる過程についても検討を行っており、その活性化エネルギーは、MP2による計算で 45.5 kcal mol⁻¹であった。その反

応機構としては、bridge 吸着したギ酸アニオンが ZnO 表面に対して垂直に位置している構造から、表面に向かって倒れこむような変化をして、C—H 結合が Zn との相互作用を強め、結合が切れると考えている。実験では安定な吸着構造しか観測されていないが、理論計算によって、吸着構造とエネルギーの対応から、ギ酸分解反応の反応機構が予測できる。

NiO 表面上のギ酸の挙動については、Goodmann らの TPD と HREELS (high-resolution electron energy loss spectroscopy) による実験結果がある¹⁰。Mo(100) 上に作製した Ni(100) 薄膜 (以後、NiO(100)/Mo(100) のように表記する) 表面にギ酸を吸着させると、200 K までは分子吸着したが、NiO(111)/Mo(110) 上では 100K でも解離吸着した。さらに 600 K に加熱すると、NiO(111) 上では CO と H₂ または CO₂ と H₂O に分解したが、Ni(100) 上では 700 K でも約 70% がギ酸分子として脱着するという表面構造による反応性の違いが観察された。一方、堂免らは TPD と IRAS を用いた実験で、NiO(111)/Ni(111) 上のギ酸分解反応について解析を行った¹¹。測定結果によれば、ギ酸アニオンは Ni(111) 上に bidentate 吸着し、超高真空条件下では、CO と H₂ または CO₂ と H₂O に分解する二つの反応経路には、温度依存性があった。次に、ギ酸ガスを導入し、定常状態条件下で測定したところ、脱水素反応と脱水反応の生成速度は比例していた。表面のギ酸アニオンは monodentate および bidentate 構造が見られたが、圧力依存性 IRAS の結果によれば、反応は monodentate の量に比例していたので、monodentate が触媒による分解反応の中間体だと考えられた。不安定な中間体は同定が難しいが、堂免らはレーザーパルス照射によるピコ秒の温度ジャンプを作り出し、その時の触媒表面の吸着種の変化を SFG 分光法で検出することに成功した¹²。温度ジャンプにより、表面に吸着している安定な bidentate の一部が monodentate に変化し、可逆的に bidentate に戻る様子が観測された。ただし、400 K 以上だと完全には bidentate に戻らず、monodentate が分解する反応が起こっていると考えられる。この NiO 上のギ酸分解反応について、理論計算で詳しい反応機構を調べた研究は無かったので、新たな実験結果を考慮に入れて、密度汎関数法で反応経路を調べることは、興味深いテーマだと考え、本研究の第 3 章の検討課題とした。

近年注目されている燃料電池は、ボルタ電池が発明されてまもなく 19 世紀前半には原型ができていた。その後改良が進められていたが、1965 年アメリカの宇宙計画に採用され宇宙船ジェミニ 3 号に搭載されたことから、再び注目を集めるようになった。日本でも 1981 年より NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) 主導で、国のエネルギー政策の一環として研究開発が行われてきた。今年のエネルギー基本計画においても、安定供給と地球温暖化対策として、水素を含めた新たなクリーン・エネルギーへの変革を目標に掲げている。加えて昨年、燃料電池自動車の世界統一基準が日本の基準を盛り込んだ形で策定された。日本の大きな産業である自動車にも搭載されるということで、電池材料の開発にも拍車がかかっている。そこで第 4 章では、電池性能の源である電極反応に注目し、必要な電極電位を持ち、効率よく電力を取り出すことができる可能性がある材料を探索するために、電極材料の評価を理論計算によって行うことを研究課題とした。

燃料電池の電極反応は、アノード反応: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 、カソード反応: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ と表せる。アノード触媒には白金やニッケルなど遷移金属が使われるが、水素の酸化反応は比較的速く進行し、高温型燃料電池では、特別なアノード触媒を必要としない。低温型では白金合金が用いられているが、白金触媒は、ほかに吸着種があると活性が著しく低下するという欠点がある。特に強く吸着する CO は反応系から極力排除すると共に、触媒の改良によって CO との結合力を小さくすることが望まれる。この Pt 代替電極

については、既に共著で論文を執筆している¹³。一方カソード反応は遅いので、電極触媒が重要となる。酸性溶液中の反応では、有機金属錯体、遷移金属酸化物、表面改質炭素材料などが用いられるが、酸素の2電子還元が進行すると、生じた過酸化水素が電極の劣化などの問題を引き起こす。4電子還元に対して最も高い活性を示すのは白金である。しかし、表面に有機物やハロゲンイオンが吸着すると劣化が著しくなり、過酸化水素を生成しやすくなる。アルカリ溶液中の反応ならば、酸素還元は比較的速くなり、触媒も数多い。鉄、コバルト、ニッケルおよびその酸化物がよく用いられる。中でも活性が高いのは銀である。アルカリ溶液中で問題になるのは、空気中の二酸化炭素が溶解して生じる CO_3^{2-} である。これが触媒表面に吸着すると活性が低下する。600°C以上の高温では、酸素の還元反応も速くなり白金のような高価な触媒は必要なく、電子伝導性または混合導電性のペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物などが用いられる。

電極反応は電子の動きが大きく影響する現象であり、電極電位を理論計算で求める試みは既に報告されている。Andersonらは1998年頃、表面に反応物が吸着すると、反応中間体の内部エネルギーが変化し、水溶液中の同じ化学種の Gibbs エネルギーと比較すると揺らぎとして現れると考え、酸素還元反応 (ORR: oxygen reduction reaction) と水素酸化反応 (HOR: hydrogen oxidation reaction) の素反応の酸化還元電位を推測する方法を開発した¹⁴。Nørskovらは、この方法論を発展させ、電気化学的活性を予測した¹⁵。これらの方法は、実験値とよく一致したとしている。Nørskovらは、さらに Pt(111)、Ag(111)、Ni(111)について、DFT 計算で、電気化学的に最も安定な表面構造を pH と静電電位を変化させて調べた。プールベ図を描くことによって金属が溶解しない pH 範囲を示している。Pt は使用電位範囲で溶出の心配はないが、Ag は酸性では不安定で、アルカリ溶液中では電極触媒としての使用に耐えること、Ni は反応性が高いので、安定性が鍵になることを示唆した。また、全ての ORR 素反応が、自由エネルギーが減少しながら進行する最も高い電位を ORR に対する触媒活性として見積もっている。電極材料の評価の際、表面電荷の影響を計算に含めるためには、系を電気的に中性化する逆電荷が必要であるが、どのように組み込むか、いくつかの方法が試されている。Lozovoi と Alavi は、Gaussian charge sheet を Pt(110) と Au(110) に適用している¹⁶。Taylorらは、均一性バックグラウンド電荷 (homogeneous background charge) を用いて燃料電池の電子移動反応について研究している¹⁷。しかし、溶液中のイオン濃度による電場の影響が考慮されているか疑問であるし、溶媒の自由エネルギーの問題が残る。大谷と杉野は、有効遮蔽体法 (effective screening medium: ESM) で、DFT と修正 Poisson-Boltzmann 理論 (MPB) を結び付けてイオン分布を表し、Al/Si(111) の slab モデルに適用した¹⁸。大谷、池庄司らは、この ESM を用いた非経験的分子動力学シミュレーションで、水と Pt(111) の界面について調べた。白金表面が電気的に中性の時は、水分子は O 原子を表面に向けて層を作るが、表面電位が負に偏ると、H が表面に配置されるという変化が見られた。電極のバイアス効果が触媒/溶液界面において、分子の構造を変化させる様子をシミュレーションすることができたとしている¹⁹。しかし、DFT で扱う範囲と MPB で扱う範囲の境界が、溶質 - 溶媒相互作用を表し切れていないとして、Andersonらは、DFT と MPB の組み合わせに Gygi らの誘電性モデル関数 (smooth dielectric model function)²⁰ を用いた。DFT と MPB による誘電性連続体モデルで、表面電荷の逆電荷を電気二重層内に分散させたことにより、溶媒和と表面電荷による影響を評価することができるので、正確な水溶液中および Pt(111) 表面における HOR と ORR の酸化還元電位を求めることができるようになったとしている²¹。DFT と共に分子動力学を用いることによって、反応物以外のイオンや溶媒分子の影響を取り込む方法が多く採用さ

れているのがわかる。

白金代替材料となる新規カソード電極材料、炭素については、当初、電極材料の担体として用いられ、触媒活性はほとんど見出されていなかった。表面積が広く、電気化学的・機械的に安定していて導電性もあるので、良い担体である。触媒機能としては、酸素の電気的還元にあらかじめ活性を示すことが知られていた。1999年 Wang らが調整した窒化炭素粒子が、酸素還元活性であったことを報告した²²。窒化処理前の炭素材料に比べて、電気触媒としての活性が大幅に増大したとしている。Maldonado らも窒化炭素ナノ繊維が ORR に対する触媒活性が高かったことを報告し、理由を中間体の過酸化水素 HOO^\cdot の分解速度が 100 倍近く増大したためとしている²³。炭素は不均一触媒の担体としての長い歴史があるが、窒素置換体の研究は近年始まったものである。窒化することによって電子的・立体的な構造が変化することが、性質の変化に寄与すると考えられるが、その活性サイトの配置や構造の詳細はわかっていなかった。Hellgren らは実験値と DFT 計算の結果の比較により、窒化炭素の薄膜の電子構造を調べた結果、窒素は、ニトリルボンド ($\text{C}\equiv\text{N}$)、窒素が炭素 2 原子と結合するピリジン様窒素、炭素 3 原子と結合するグラファイト様窒素の 3 種類の結合様式があることがわかった²⁴。Anderson らは、Ketjen Black EC 300 J を窒化した窒素置換炭素で酸素還元反応を調べた。実験と計算の両方を行って検討した結果、酸素の 2 電子還元による過酸化水素生成反応は、グラファイト・シートのエッジと置換窒素の周囲のラジカル炭素サイトにおいて活性が高いという結果を得た。触媒表面で H_2O_2 から H_2O への変化、4 電子還元による H_2O 生成反応も同時に起こるが、反応性の低い表面では H_2O_2 が還元生成物となる。前述の白金電極のときと同様、溶液バルクの酸化還元反応と中間体の表面への吸着結合力から電極表面の反応を予測できるとして、表面過程が始まる可逆電位を算出している。窒素置換炭素モデルの電子状態を計算したところ、不対電子によるスピン密度は、窒素の隣の炭素に移動していることがわかった。この炭素ラジカルサイトが、酸性電解液中で $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 電気還元反応に対して触媒活性があることを報告している²⁵。その後、グラファイトのエッジの CH を置換した N のサイトは酸素還元には不活性であるが、Co を添加して N 原子を架橋させると、OOH 生成開始電位が高くなり、酸素還元の電極として利用しやすくなるが、Co は溶解すると効力が無くなるため、安定性が問題となる²⁶。池田らも、固体電解質型燃料電池の白金フリー電極触媒として、窒素を添加した炭素を取り上げ、Car-Parrinello 分子動力学 (molecular dynamics : MD) に基づいた計算で研究を行っている。この材料のエッジ部分に注目し、酸素吸着と還元反応について調べた。全てのグラファイト様窒素が酸素吸着に適しているわけではなく、近くにグラファイト様窒素があるグラフェン様シグザグ形エッジに優先的に酸素分子が優先的に結合性吸着をするという結果を得ている。ここでは水分子が生成する望ましい酸素還元反応が予想されるが、他の活性サイトでは吸着酸素の反応機構が少し異なり、過酸化水素を生成する可能性もあるとしている²⁷。さらにホウ素を共吸着させると、触媒活性が増大し、安定性が向上し、酸素吸着および還元反応の活性化自由エネルギーを低下させるため、反応速度も改善するという²⁸。まだ実用化はされておらず研究開発の段階であるが、炭素電極は、今強く望まれている白金代替材料として興味深いので、第 4 章で白金電極と共に取り上げた。

第 5 章で検討したシレン (silene) 化合物は、オレフィン炭素の一つをケイ素に置き換えた構造を持ち、一般に反応性が非常に高く、不安定な中間体である。シレンの存在証拠は、1967 年 Gusel'Nikov らによって初めて示された²⁹。シラシクロブタンを加熱することにより、シレンが生成するが、捕捉剤が無い場合、すぐに二量化して 1,3-ジシラシクロブタンが生じるという結果を生じた。その後、様々なケイ素化合物の熱分解・光分解で

シレンが発生することが明らかになった。安定シレンの単離は、1981年 Brook らの実験が最初だとされる³⁰。 α -アシルシランの光分解によってシランを得ている。二重結合の周囲に嵩高い置換基を導入して安定させるが、Brook らは置換基として *tert*-ブチル (*tert*-butyl) 基とアダマンチル (adamantyl) 基を用いた。Wiberg らは 1-ハロ-2-メタロアルカン (1-halo-2-metalloalkane) の 1,2-脱ハロゲン化金属により³¹、また Apeloig らは sila-Peterson 型反応によりシレンの合成に成功した³²。取り扱いが難しい物質であるが、様々な有機化合物との反応が活発に研究され、現在はシレンの合成法も確立している。

シレンについて多くの実験結果が蓄積されたところであるが、理論的研究は、まだほとんどなされていない。反応機構や副生成物の生成経路など、実験結果の裏付けを行い、今後の新たな化合物の合成に役立てたいと考え、ここではシレンが環化付加して四員環や六員環化合物を生成する反応について理論計算を行った。

エチレンの水素化やギ酸の分解のように小さな分子の単純に見える反応を見ても、実験結果だけでは反応途中の構造変化を確認するのは難しく、理論計算による反応経路のシミュレーションから得られる知見の意義は大きい。化学者の手によって繰り返されてきた多種多様な化学反応についての実験結果の蓄積が基礎になるのはもちろんのことであるが、その上で計算結果が実験結果と矛盾しないことを確認しながら未知の反応経路を解明していくことが、計算化学の使命である。反応中の物質の構造変化について詳しく知ることは、副生成物を減らし、目的物質の収率を上げる工夫にも繋がってくる。副反応が起こる場合、予想されるいくつかの TS 構造を求めることができれば有利な反応経路を示すことが可能となる。本研究で行うような量子論に基づいた理論計算では、実際の化学反応で起きているような様々な反応条件をすべて再現することは非常に困難である。さらに重原子を多く含む系では、計算時間を考えると、サイズの小さいクラスターモデルを使用せざるを得ないのが実情である。

反応機構を探索するにあたり、本研究では遷移状態構造をある程度予想した上で、その周辺の構造を調べるといった従来の方法を採っている。DFT 計算によって反応機構を調べるためには、

- ① 実験事実を踏まえて、全体の反応を表す反応式から反応機構を考え、いくつかの素反応に分解する。
- ② それぞれの素反応における遷移状態を探索する。
- ③ 遷移状態から極限的反應座標計算を行い、各素反応の原系と生成系に繋がることを確認する。
- ④ 極限的反應座標に沿ったエネルギー変化、構造変化、電子状態の変化を理解する。
- ⑤ 一つの素反応の生成系が次の素反応の原系と一致することを確認し、全体の反応機構が再構築できることを確認する。

という作業が必要になる。分子の機能がいかに生まれるのか、多くの電子状態が関与する多様な化学反応の現象について解明することを目指す。そして、計算結果の妥当性を確かめるために実験結果と照らし合わせることも必要であるが、さらに一歩進んで実験結果の予測までできること、新しい物質や現象の発見、分子の新たな可能性まで示すことが理想である。

本論文では二つの分野について研究した結果をまとめて報告する。触媒の大きな役目である反応の活性化と選択性向上の仕組みについて調べることを目的として本研究を始めたが、少し領域を広げ、有機合成反応についてもいくつか検討を行った。第2～4章は固体触媒を用いる触媒反応について、第5章は有機合成反応について調べた結果である。実験を行った研究室と共同研究する形で反応機構を検討し、実験結果の解析を行った。論文は6章で構成される。以下にその概要を示す。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べる。

第 2 章では白金表面におけるエチレン水素化の反応機構について調べるため、Pt(111) 表面をモデル化した Pt_n クラスタモデル (n=7,10) を DFT 法で検討した結果を述べる。遷移金属上に吸着した不飽和炭化水素の挙動については分光分析により研究がなされているが、これについて理論計算でもその性質を調べた。まず、予め Pt に吸着している H 原子が吸着 C₂H₄ に移動する第 1 水素化反応で C₂H₅ を生じ、第 2 水素化反応で C₂H₆ を生じる。吸着 C₂H₄ の状態は、吸着エネルギーを見る限り di-σ 配位の方が π 配位よりも有利であるが、現実的には Pt 表面は清浄ではないので、共吸着物質によって条件は異なる。実際は π 配位 C₂H₄ も同等に反応していると考えられる。

第 3 章では酸化ニッケル表面におけるギ酸分解の反応機構について調べるため、(NiO)_x クラスタモデルを DFT 法で検討した結果を述べる。この反応は次のような四つの段階に分けられる—(1) 表面 HCOO の bidentate から monodentate への立体配置の変換, (2) CO 結合を回転軸にした HCOO 回転, (3) HCOO から表面 O 原子への H 原子の移動, (4) CO₂ 脱離。これらの反応中のエネルギー変化を調べたところ、反応 (1) の活性化エネルギーは 25 kJ mol⁻¹ となり、容易に立体配置の変換が起こることがわかった。また反応 (2) においてはほとんどエネルギー変化が見られず、反応 (3) の H 原子の移動に最もエネルギーを要し、これが反応律速となっている。調和振動数も理論計算によって求めたところ、比較的良く実験結果を再現した。

第 4 章では燃料電池のカソード(正極)反応である酸素還元 (Oxygen reduction reaction : ORR) の反応機構について調べた。取り上げた電極触媒は、一つは最も性能が優れているといわれている白金触媒、もう一つは新しく検討が行われている窒素置換炭素触媒である。これらの電極材料を小さなクラスタモデルで表し、DFT 法で検討した結果を述べる。ORR を (1) O₂ → OOH, (2) OOH → O + H₂O, (3) OOH → HOOH, (4) O → OH, (5) OH → H₂O の五つの反応に分けて、それらの反応エネルギーから近似的な平衡電位を算出した。いずれの電極においても O₂ 還元の標準電極電位 1.23V と比較すると、OOH と H₂O の形成が過電圧に寄与し、HOOH 形成は関与しないことがわかった。大まかなモデルではあったが、定性的に電極電位を見積もることができた。

第 5 章では、10 年来その合成法や反応性について調べられているシレンに関する反応を取り扱った。Si = C 二重結合を持つ不飽和ケイ素化合物であるシレンは、色々な化合物と反応して付加生成物が得られる。熱による [2+2] 環化反応も [2+4] 環化反応も容易に進行し、環状化合物を生成する。[2+2] 環化反応の一例である pivaloyl-および adamantoyltris(trimethylsilyl)silane と diphenylketene の熱反応ではシラシクロブテン (silacyclobutene) が生成するのに対して、mesitoyltris(trimethylsilyl)silane と diphenylketene の反応ではシロクセタン (siloxetane) が生成した。この反応の違いを理論計算で説明することを試みたが、完全に実験結果と一致することはできなかった。また、[2+4] 環化反応で生じる 1-tert-butyl-4,5-dimethyl-2-phenyl-2-(trinethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-4-ene の熱的挙動について述べる。この化合物の立体配置は cis-型と trans-型の 2 種類が存在する。両者が熱異性化した時の生成物の違いを、DFT 計算で反応機構を調べることによって説明した。ラジカル種の遷移状態については DFT で評価することは難しいので、MP2 (Møller-Plesset second order) 法でエネルギー値を再計算したところ、実験結果と一致する結果が得られた。

第 6 章では本研究で得られた結論を総括し、さらに展望について述べる。

第 1 章の参考文献

- (1) 「巨大分子系の計算化学」, 梶化学同人出版, p 53
- (2) Ibach, H.; Hopster, H.; Sexton, B. *Appl. Surf. Sci.* **1977**, *1*, 1.
- (3) Cremer, P.S.; Somorjai, G.A. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **1995**, *19*, 3671
- (4) Zaera, F. *Langmuir.* **1996**, *12*, 88.
- (5) Cremer, P.S.; Su, X.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 2942.
- (6) Maurice, V.; Minot, C. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8579.
- (7) Noto, Y.; Kenzo, F.; Onishi, T.; Tamaru, K. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 3081.
- (8) Nakatsuji, H.; Yoshimoto, M.; Hada, M.; Domen, K.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1995**, *336*, 232.
- (9) Nakatsuji, H. ; Yoshimoto, M.; Uemura, Y.; Takagi, S.; Hada, M. *J.Phys.Chem.* **1996**, *100*, 694:
Yoshimoto, M.; Takagi, S.; Uemura, Y.; Hada, M.; Nakatsuji, H. *J. Catal.* **1998**, *173*, 53.
- (10) Truong, C. M.; Wu, M-C; Goodman, D. W., *J.Chem.Phys.* **1992**, *97*(12), 9447: Xu, C.; Goodman, D. W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3709-3715: *Catal. Today* **1996**, *28*(4), 297.
- (11) Bandara, A.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(36), 14962-14968: Bandara, A.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*(3), 361.
- (12) Bandara, A.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Kano, S. S.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5951.
- (13) Shimodaira, Y.; Tanaka, T.; Miura, T.; Kudo, A.; Kobayashi, H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(1), 272.
- (14) Anderson, A. B.; Kang D. B. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5993.
- (15) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- (16) Lozovoi, A. Y.; Alavi, A.; Kohanoff, J.; Lynden-Bell. R. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1661: Lozovoi, A. Y.; Alavi, A. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245416.
- (17) Taylor, C. D.; Wasileski, S. A.; Filhol, J.-S.; Neurock, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 165402: Janik, M. J.; Taylor, C. D.; Neurock, M. *Top Catal.* **2007**, *46*, 306.
- (18) Otani, M.; Sugino, O. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 115407.
- (19) Otani, M.; Hamada, I.; Sugino, O.; Morikawa, Y.; Okamoto, Y.; Ikeshoji, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3609.
- (20) Fattebert, J.-L.; Gygi, F. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 662.
- (21) Jinnouchi, R.; Anderson, A. B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8747.
- (22) Wang, H.; Côté, R.; Faubert, G.; D. Guay, D.; Dodelet, J. P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(12), 2042.
- (23) Maldonado, S.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(10), 4707.
- (24) Hellgren, N.; Guo, J.; Luo, Y.; Sâthe, C.; Agui, A.; Kashtanov, S.; Nordgren, J.; Ågren, H.; Sundgren, J.-E. *Thin Solid Films* **2005**, *471*, 19.
- (25) Sidik, R. A.; Anderson, A. B.; Subramanian, N. P.; Kumaraguru, S. P.; Popov, B. N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1787.
- (26) Vayner, E.; Anderson, A. B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9330.
- (27) Ikeda, T.; Boero, M.; Huang, S.-F.; Terakura, K.; Oshima, M.; Ozaki, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14706.
- (28) Anderson, A. B.; Uddin, J.; Jinnouchi, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8933.

- (29) Gusel'Nikov, L. E.; Flowers, M. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 864.
- (30) Brook, A. G.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Kallury, R. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191:
Brook, A. G.; Nyburg, S. C.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Gutekunst, G.; Krishna, R. K. M. R.;
Poon, Y. C.; Chang, Y.-M.; Wong-Ng, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667.
- (31) Wiberg, N.; Wagner, G.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 229.
- (32) Bravo-Zhivotovskii, D.; Braude, V.; Stanger, A.; Kaon, M.; Apeloig, Y. *Organometallics*, **1992**, *11*,
2326.

第 2 章 Pt(111)表面上におけるエチレン水素化反応

2-1 緒言

貴金属上での不飽和炭化水素の水素化反応については、長い間研究がなされてきた。1970年代には電子分光測定法が発達し、表面現象の解明に適用されて「表面科学」という新しい研究分野を確立してきた。小さな分子、特に不飽和炭化水素が遷移金属上に吸着した時の特性を調べることは非常に興味深い研究テーマである^{1,2}。Pt および Pd 表面上に吸着したエチレンおよびアセチレンについての研究報告は数多い。吸着種の構造については、 $di-\sigma$ 、 π 吸着に関する議論に始まり、次第にエチリジン ($\equiv C-CH_3$) またはエチリデン ($=CH-CH_3$) という表面で容易に形成されるものにとって代わった^{3,4}。しかしながら後者の二つの吸着種は、表面上であまりに安定なもので、水素化反応のような触媒反応の中間体として働くには活性が低過ぎるということが最近わかってきた。そこで新しい研究手法を用いて再実験が行われている⁵⁻⁹。

一方いくつかの理論計算による研究論文が発表されている。初期の エチレン/Pt 系に関する研究では拡張 Hückel 型の計算が報告されている¹⁰⁻¹²。これらの研究の中で化学吸着の相互作用は吸着物と表面の軌道関数の相互作用であると解釈されている^{10,11a}。そして吸着物の表面再配列について周期的境界条件において議論されている^{11b,12}。同様の系についてさらに精巧な計算も行われている。Fahmi と van Santen は Ni(111) 上のアセチレンとエチレンの安定構造について計算している¹³。Clotet と Pacchioni は Cu と Pd(111) 上のアセチレンの吸着サイトと振動数について報告している¹⁴。ごく最近では エチレン/Pt 系の密度汎関数法 (DF) による研究についても報告されている。Shen らは Pt および PtSn に担持された SiO_2 に吸着したエチレンについて報告している¹⁵。Ge と King は Pt(111) 上のエチリジンが吸着して分解する様子を平面波 DF 法で調べた¹⁶。この論文では Pt(111) 表面のサイト間の安定性の比較と、エチレン水素化の反応機構について正確な全エネルギー計算に基づいて議論する。

2-2 理論計算

勾配補正 DF 法で計算した。汎関数は Slater¹⁷、Becke 交換汎関数¹⁸と Lee-Yang-Parr 相関汎関数¹⁹(BLYP)を用いた。この章の計算は全て Gaussian98 プログラムで行った²⁰。Pt 原子には Los Alamos 有効内殻ポテンシャル (effective core potential : ECP)²¹と対応する基底関数を使った。二つの MCP セットが Gaussian98 プログラムに用意されている。一つは大きな内殻電子 (1s ~ 5p) と小さな価電子 (5d6s6p) のセット。もう一つは小さな内殻電子 (1s ~ 4p) と大きな価電子 (5s5p5d6s6p) セットである。後者の使用が推奨されるが、今回は比較的大きなクラスターを扱うので遷移状態 (TS) 構造を SCF 収束によって探索するのはかなり難しい。(遷移状態において) 伸ばされた結合には多くの低い仮想軌道関数が存在するからである。そこで Pt_7 クラスターの計算と Pt_{10} クラスターの構造最適化には大きな内殻電子・小さな価電子のセット (SV: small valence) を用いた。そして Pt_{10} クラスターでは構造最適化されたものについて小さな内殻電子・大きな価電子セット (LV: large valence) で全エネルギーを再計算した。H 原子と C 原子については Dunning-Huzinaga full double- ζ (D95) 基底関数セットを用いた²²。

Pt(111) のモデルとして六角形をした Pt_7 と Pt_{10} クラスターを用意した。 Pt_{10} クラスターの第1層は Pt_7 クラスター

ーと同じで、第2層に3つのPt原子がある。Pt₇クラスターを用いた予備計算において、比較的安定な吸着エチレンとして6つの吸着構造を最適化した。すなわち di-σ、π 2種、μ-bridge、triangular 2種である。構造最適化の際、Pt クラスター部分は常に固定した。そしてエチレン分子と水素原子の構造と Pt クラスターに対する方向を最適化した。相対エネルギーは次式で計算した。

$$\Delta E = E(\text{combined system}) - \{E(\text{Pt cluster}) + E(\text{C}_2\text{H}_4) + xE(\text{H}_2)\}, x=1/2 \text{ or } 1$$

式中 x の値は系に含まれる H 原子の数による。ΔE は安定な吸着に対して正の値を示す。全ての計算は最も低いスピン多重度、つまり1重項または2重項で最も全エネルギーの値が低かったため、この条件で実施した。

2-3 計算結果

2-3-1 Pt₇クラスターによる予備計算

6種類のエチレン吸着構造について予備計算を行った結果を 2-1 に示す。di-σ 吸着 (図 2-1(a)) が最も安定で、相対エネルギー -95 kJ mol⁻¹ を与えた。二つの π 吸着 (図 2-1(b)、2-1(c)) は、それぞれ平行と垂直な向きで吸着するようにした。Pt₇ クラスター上では平行吸着は不安定であった。エチレンはわずかに垂直方向に傾いている。垂直 triangular (図 2-1(d)) と平行 triangular (図 2-1(e)) を比較すると、前者は 53 kJ mol⁻¹ の安定化エネルギーを与えるが、後者は構造最適化するとエチレンがクラスターの外側に向かって移動し、外周の Pt 原子と di-σ 吸着してしまう。μ-bridge 吸着 (図 2-1(f)) は極小のエネルギー値を持たず、外周の Pt 原子と π 吸着する方向に移動してしまう。安定化エネルギーの大きさは di-σ > triangular > π の順になっている。

Ge と King が求めた吸着エネルギーは di-σ が 107 kJ mol⁻¹、triangular が 60 kJ mol⁻¹、π が 53 kJ mol⁻¹ である¹⁶。これらの値を計算値の 95、53、2 kJ mol⁻¹ と比べると、オーダーは一致している。Shen らは Pt₁₉ クラスターに対する吸着エネルギーとして 116、71 kJ mol⁻¹ を報告している¹⁵。Fahmi と van Santen はエチレン/Ni(111)系では di-σ 吸着であると示唆している¹³。さらに di-σ 吸着が明確に安定な吸着種であるとして、他の研究報告よりも π 吸着を不安定であると評価している。

垂直 triangular (図 2-1(d)) 吸着の構造は di-σ 吸着を中央の Pt 原子の周りに 30 度回転させたものである。従って両者の反応機構は似ていると考えられる。このことから、水素化反応の仕組みを調べる対象は典型的な、そして異なる性質の di-σ 吸着と π 吸着の二つに絞ることとした。

2-3-2 清浄な Pt(111) 表面への吸着 : Pt₇ および Pt₁₀ クラスターモデル

Pt₁₀ クラスターを用いた di-σ 吸着と π 吸着のエチレンの構造最適化した結果を図 2-2 に示す。Pt₇ クラスターと Pt₁₀ クラスターにおける吸着エネルギーを比較すると、Pt₁₀ クラスターでは di-σ 吸着の吸着エネルギーが約半分に減少する。反対に π 吸着は -21 ~ 25 kJ mol⁻¹ まで安定化した。大きなクラスターは吸着構造による違いを緩和すると思われる。エネルギーの絶対値はクラスターの大きさに大きく依存するが、やはり di-σ 吸着は π 吸着よりも安定であった。二つの π 吸着を比べると、平行に吸着する方がわずかに安定であった。このことから、平行な π 吸着について水素化の反応機構を調べることにする。

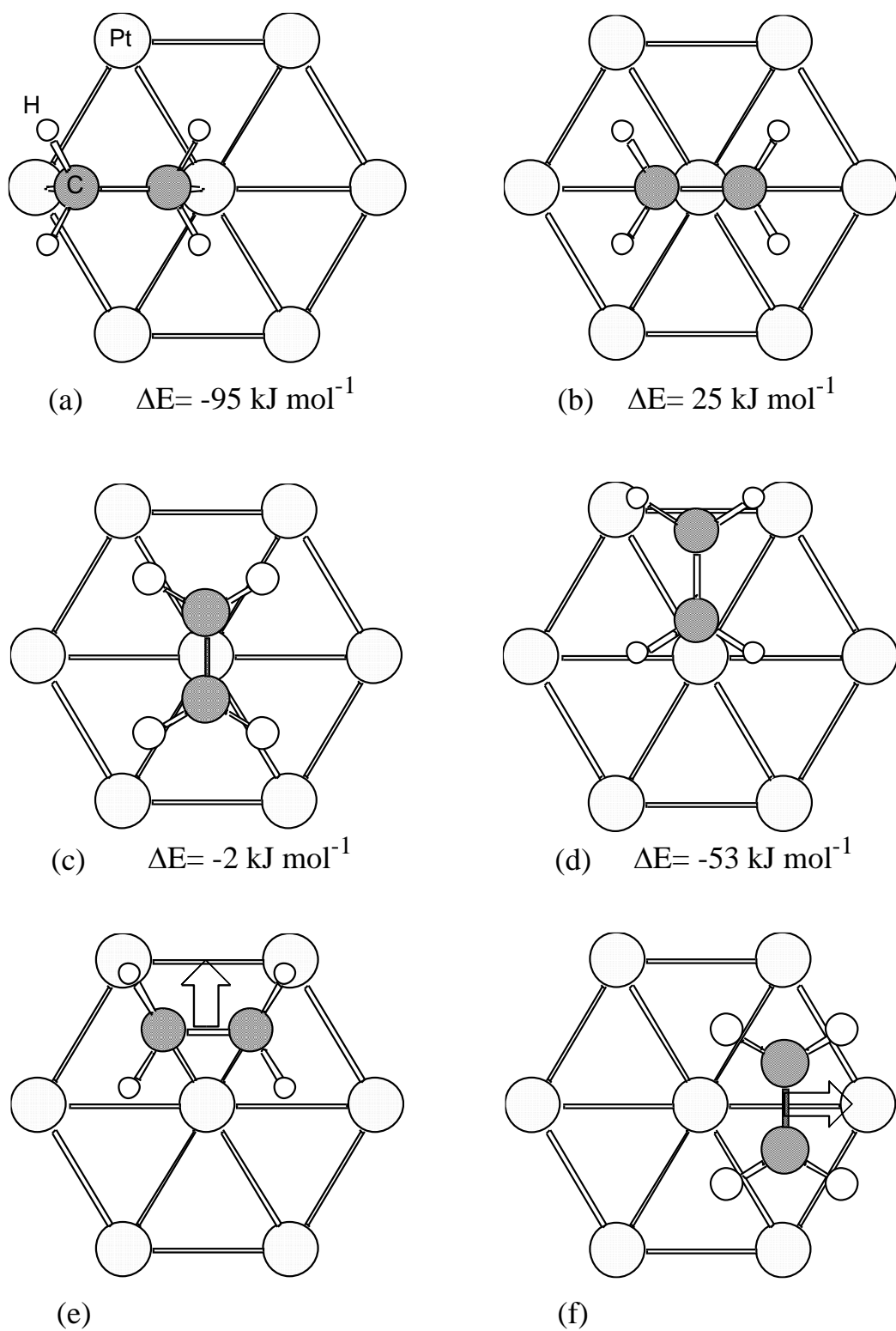


図 2-1. Pt_7 クラスタ上に吸着したエチレンの6種類の構造。大きな内殻電子・小さな価電子の基底関数セットを使用して計算した。(a) di- σ 吸着、(b) 平行 π 吸着、(c) 垂直 π 吸着、(d) 垂直 triangular 吸着、(e) 平行 triangular 吸着、(f) μ -bridge 吸着。

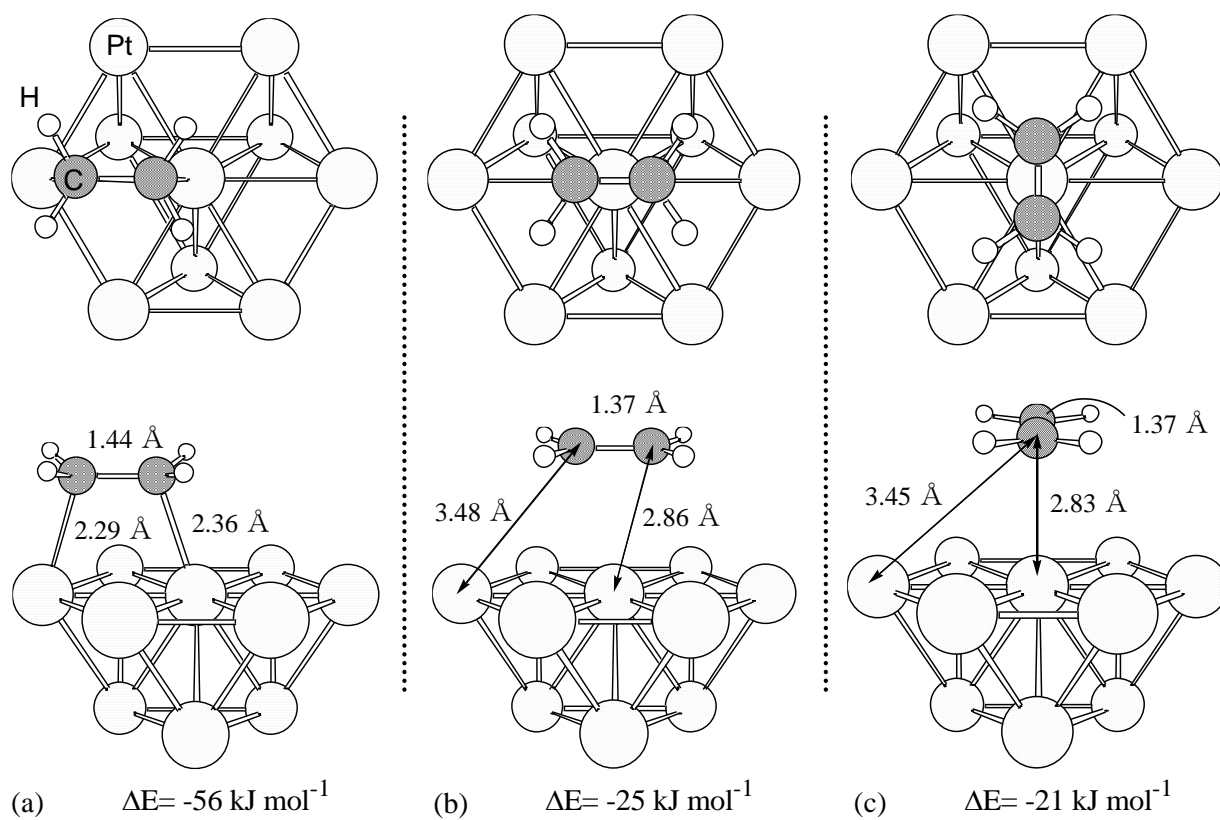


図 2-2. Pt_{10} クラスタ上に吸着したエチレンの最適化構造。エネルギーは、大きな内殻電子・小さな価電子の基底関数セットで構造を最適化した後、小さな内殻電子・大きな価電子のセットで計算した。(a) di- σ 吸着、(b) 平行 π 吸着、(c) 垂直 π 吸着。

π 吸着は対称制限を付けたときだけ構造が最適化される。少しでも対称から外れると di- σ 型または triangular 型に移行してしまう。言い換えると di- σ サイト、または triangular サイトは π サイトの対称的な両サイトに一つずつあり、 π 吸着は一つの di- σ (または triangular) 吸着からもう一つの同じ型の吸着に移動する際の TS と考えることができる。その活性化エネルギーは 31 kJ mol^{-1} と見積もられる。エネルギー的に見て、清浄な表面はまず di- σ 吸着種で満たされると言える。

2-3-3 第1段水素化反応 $\langle \text{Pt}_x\text{-H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Pt}_x + \text{C}_2\text{H}_5 \rangle$: di- σ 吸着

反応物、TS、生成物およびシフトした生成物の最適化した構造を 2-3 と 2-6 に示した。反応物 (図 2-3(a)) をみるとエチレンは中央と辺縁の Pt 原子に吸着している。そして H 原子は反対側の辺縁の Pt 原子に吸着している。minimum energy path を調べるため、C—H 距離を近似的な反応座標に取った。minimum energy path 中、最も大きな値を示した構造から C—H 距離も固定せずに遷移状態の構造探索を行った。得られた TS 構造 (図 2-3(b)) は Hessian 行列が唯一つの負の固有値を持つことを確認した。算出された TS エネルギーはゼロエネルギーより 16 kJ mol^{-1} 低く、反応物から障壁の高さは 81 kJ mol^{-1} である。

TS を経由して反応は生成物へと導かれ、C 原子が辺縁の Pt 原子と結合して相対エネルギーは -150 kJ mol^{-1} となる (図 2-3(c))。中央と辺縁の Pt 原子のサイト依存性を調べるために、生成物の C_2H_5 部分の C が辺縁の Pt に結合しているのをシフトさせて中央の Pt 原子に結合させ、再度構造最適化を行った。生成物と「シフトした生成物」のエネルギーの差は 40 kJ mol^{-1} であった。辺縁の Pt 原子の方が結合に関して「活性」である。このエネルギーは小さなものではないので、サイトの差による影響を小さくするために、もっと大きなクラスターを用いることが明らかに望ましい。しかしながら反応物と TS の構造変化は小さいので、活性化エネルギーについてはこの(クラスターサイト上の)不均質性の影響は少ないと思われる。さらに反応物からシフトした生成物への反応はわずかに発熱反応であることがわかった。図 2-6 はエネルギー変化をまとめたグラフである。Pt₇ クラスターモデルを SV によって求めたエネルギー値と Pt₁₀ クラスターモデルを LV で計算したものを載せている。まず気が付く両者の相違点は、後者の方が 72 kJ mol^{-1} も TS エネルギー障壁が減少することである。一方サイトの違いによる不均質性は後者の方が明瞭になっている。

吸着熱に関する有効なデータは非常に限られているが、Velic と Levis は原子状酸素存在下の Pt(111) に π 吸着したエチレンについて 92 kJ mol^{-1} であると報告している⁷。酸素に覆われた Pt 表面は、Pt 清浄面よりも活性であることが期待される。なぜならば調べている $\text{Pt} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ 系は電子過剰なので、酸素に電子が引かれると吸着結合が強まると考えられる。彼らの値は今回 di- σ 吸着の吸着エネルギーとして算出した値に近い。Zaera は C_2H_4 と H_2 の吸着エネルギーの合計は 117 kJ mol^{-1} であるとしている⁶。Shen らは微小熱量測定により、Pt/SiO₂ 上への吸着エネルギーは 125 kJ mol^{-1} としている¹⁵。これらの値は、今回計算で得られた吸着エネルギーとほぼ一致している。

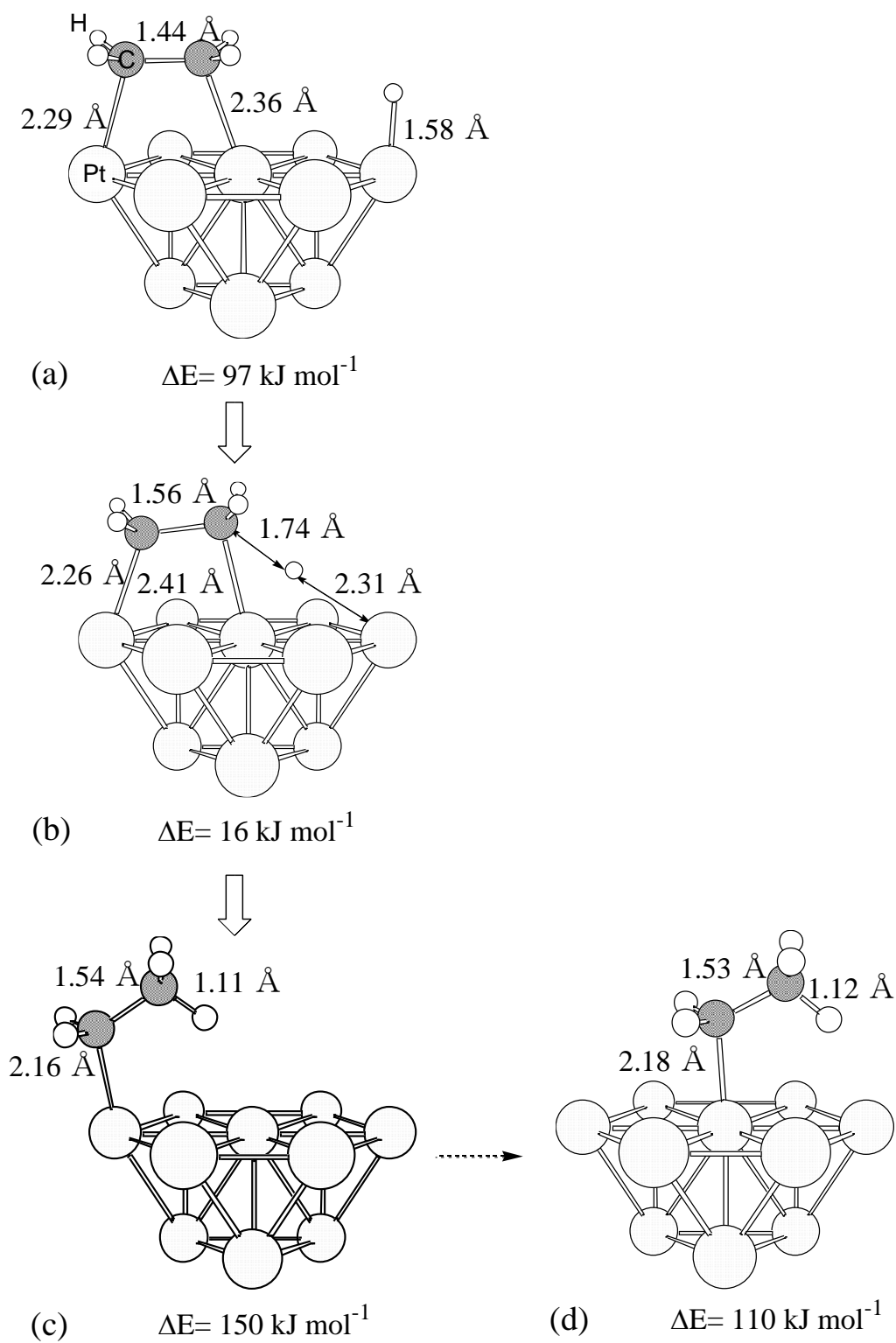


図 2-3. di- σ 吸着エチレンの第1段水素化反応 $\text{Pt}_{10}\text{-H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Pt}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5$ における構造とエネルギーの変化。(a) 反応物、(b) 遷移状態、(c) 生成物 および (d) シフトした生成物。

2-3-4 第1段水素化反応 $\langle \text{Pt}_x\text{-2H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Pt}_x\text{-H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rangle$: π 吸着

反応物であるエチレンは Pt_{10}H_2 クラスターに吸着している。このとき H 原子はそれぞれ辺縁の Pt 原子に結合している。反応物は C_s 対称の条件下で構造最適化した (2-4(a))。得られた局所安定構造のエネルギーは 8 kJ mol^{-1} であり、正味の安定化は得られていない。このことから考えられるのは、 π 吸着のエチレン-Pt の相互作用は H で覆われた表面では非常に弱いということである。このような負の吸着エネルギーはエチレン吸着が活性化していることに起因するものではなく、 H_2/Pt 系が不安定であることによる。別に行った計算より、二番目の H 原子は安定に吸着しないことがわかった。この Pt 表面上の二つの H 原子の間には間接的な吸着種同士の反発作用があると予想される。エチレン部位は少し対称性を崩す方向にシフトしている。反応過程の構造変化を見ると、まるでエチレンが H-Pt 結合の上に落ち込むように進行する。そして H 原子がエチレンに取り込まれる。TS を di- σ 吸着の場合と同じように探索したところ、図 2-4(b) のような構造が得られた。TS エネルギーは 23 kJ mol^{-1} で、エネルギー障壁は反応物から計算してわずか 15 kJ mol^{-1} であった。生成物は表面エチルが辺縁の Pt 原子に結合している (図 2-4(c))。このとき吸着 H の結合はクラスターの外側、表面エチルと離れる方向に傾いている。図 2-6(b) にはクラスターモデルによる違いが現れている。Pt₇ クラスターモデルでは活性化エネルギーは 20 kJ mol^{-1} で、反応物と TS のエネルギーについては Pt₁₀ クラスターモデルの値は Pt₇ クラスターモデルに比べてほぼ並行して上昇したグラフになっている。一方生成物については Pt₁₀ クラスターモデルの方が安定である。表面エチルと H が吸着したもの (図 2-6(b) の生成物の値) はエチルだけが吸着したもの (図 2-6(a) のシフトした生成物の値) より安定化するはずなので、Pt₁₀ クラスターモデルの結果の方が妥当である。

2-3-5 第2段水素化反応 $\langle \text{Pt}_x\text{-H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Pt}_x + \text{C}_2\text{H}_6 \rangle$: di- σ 吸着・ π 吸着共通

反応物を最適化した構造は図 2-5(a) の通りである。この構造は前段階の π 吸着の第1水素化反応の生成物 (図 2-4(c)) に等しく、また、di- σ 吸着の第1水素化反応の生成物をシフト移動させたもの (図 2-3(d)) にほぼ等しい。2番目の H 原子が無いだけである。シフト生成物と反応物のエネルギーを比較すると H 原子が比較的活性な辺縁 Pt に吸着した時の安定化エネルギーは 11 kJ mol^{-1} と計算できる。今考えている反応機構では di- σ 吸着も π 吸着も同じ生成物を生じるので、第2段水素化反応は共通の反応機構である。

TS の構造は図 2-5(b) に示した。エネルギーはゼロ未満で -10 kJ mol^{-1} 。反応物からの活性化障壁の高さは 111 kJ mol^{-1} で3つの反応の中で最も高い。これは大きく安定化した表面エチルのエネルギーから測ったことによっている。TS を経由した後、エタンがエクシプス型で生成し、クラスターから分離する (図 2-5(c))。この生成物におけるエネルギーは、吸着系を構造最適化して求めたものではなく、エタン単体とクラスターのみエネルギーそれぞれを足したものである。エネルギー変化は図 2-6(c) に示した。二つのクラスターモデルによる違いはほとんど無く、反応物、TS、生成物はそれぞれ Pt₁₀ クラスターモデルでは (Pt₇ クラスターに比べて) 18、15、 -3 kJ mol^{-1} だけ安定化した。

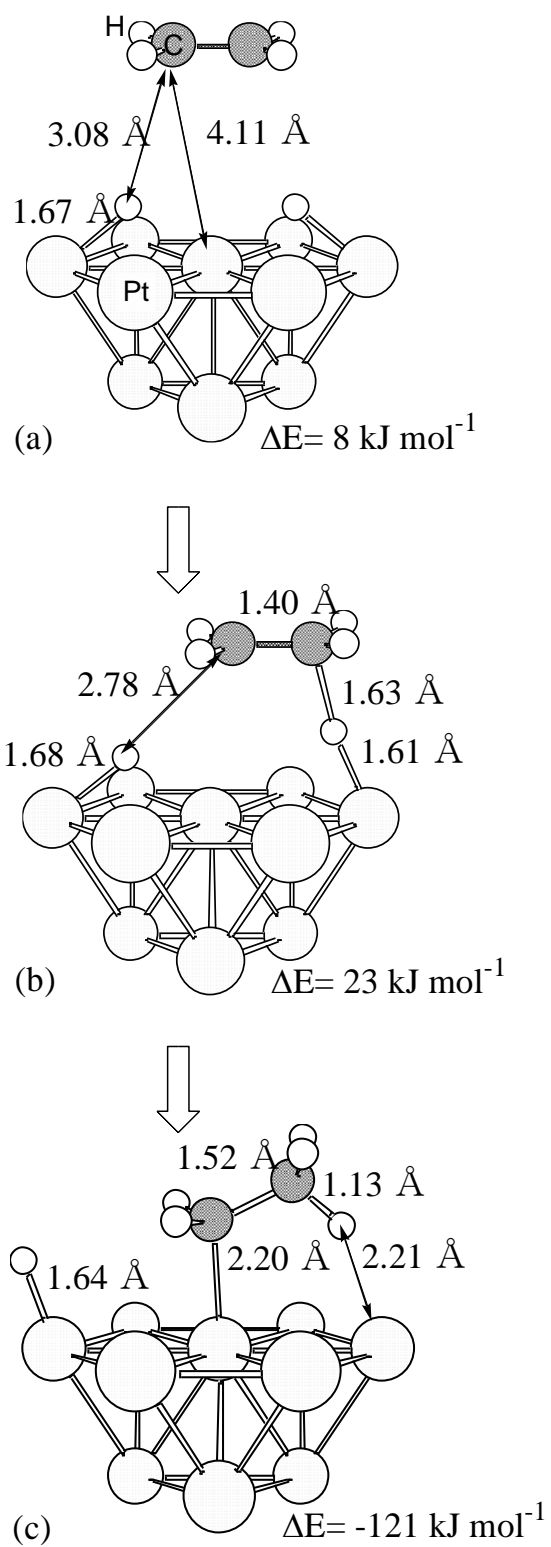


図 2-4. π 吸着エチレンの第1段水素化反応 $\text{Pt}_{10}\text{-}2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Pt}_{10}\text{-H} + \text{C}_2\text{H}_6$ における構造とエネルギーの変化。(a) 反応物、(b) 遷移状態、(c) 生成物。

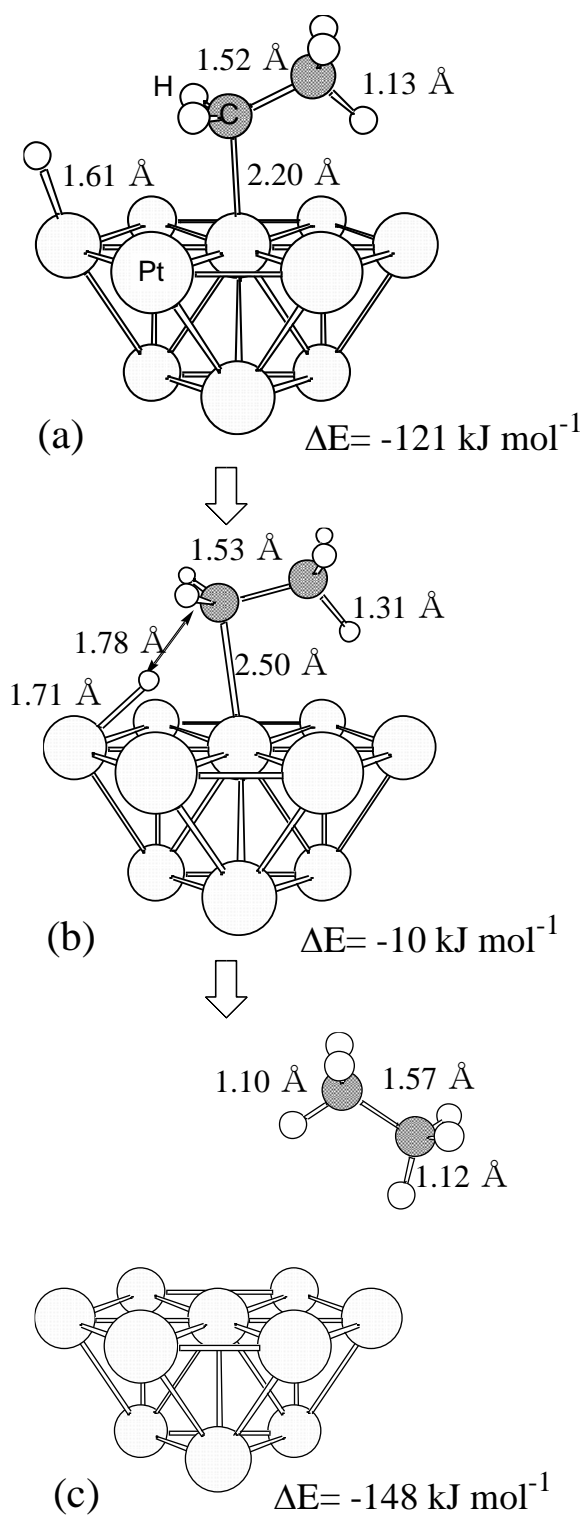


図 2-5. エチレンの第2段水素化反応 $\text{Pt}_{10}\text{-H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Pt}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5$ における構造とエネルギーの変化。(a)反応物、(b)遷移状態、(c)生成物。

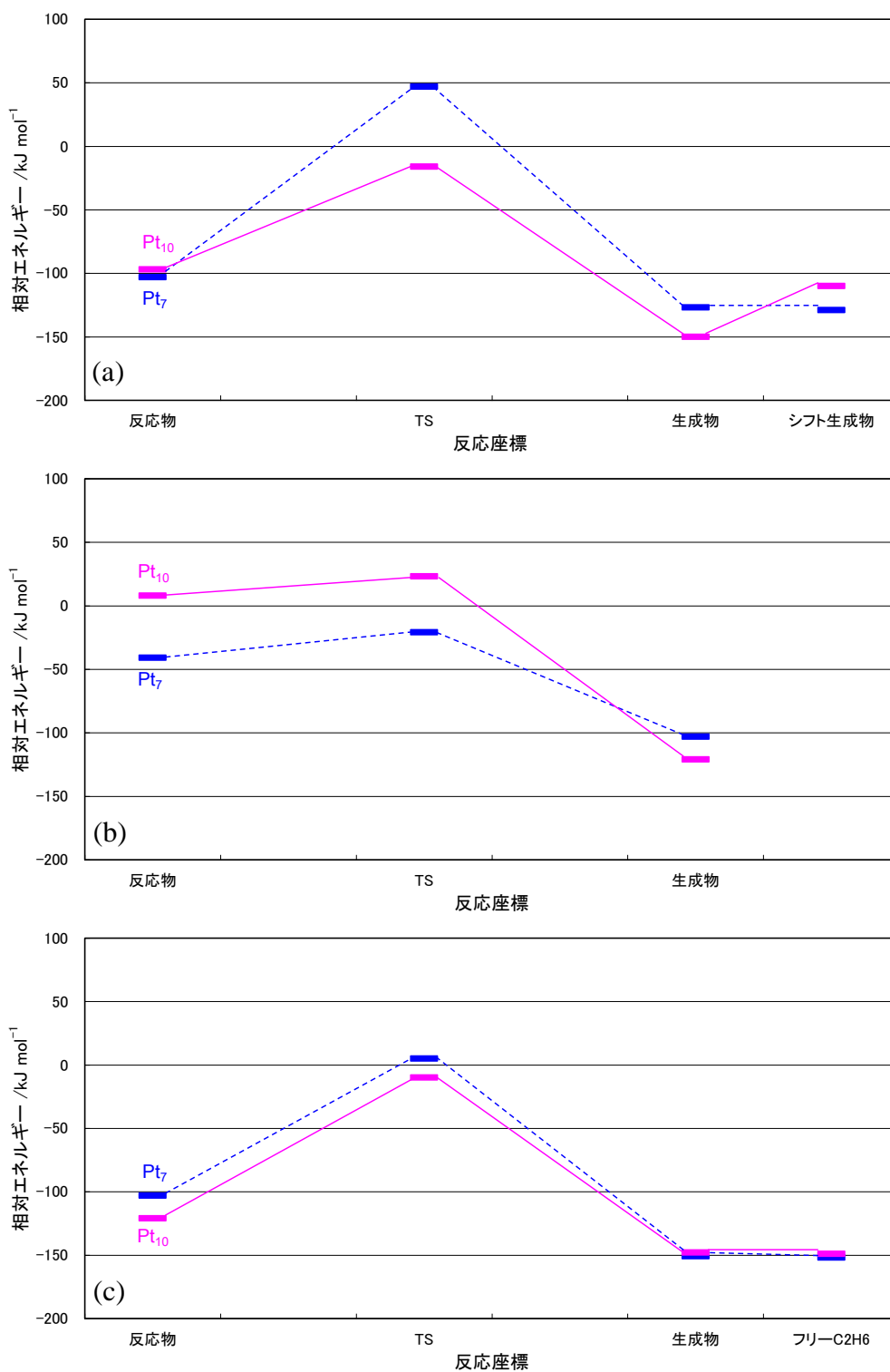


図 2-6. 三つの反応のエネルギー変化。Pt₁₀ クラスタで小さな内殻電子と大きな価電子のセットで計算した値を示す。点線は Pt₇ クラスタで大きな内殻電子と小さな価電子のセットで計算した値を示す。(a) di- σ エチレンの第 1 段水素化反応、(b) π エチレンの第 1 水素化、(c) 表面エチルを出発物質とした第 2 段水素化反応。

2-4 考察および実験結果との比較

Pt 表面上エチレンの水素化反応に伴うエネルギー変化と構造の変化を調べた。di- σ 吸着はエネルギー的に有利であり、二つの隣接サイトが空いていれば、表面を選択的に満たすと考えられる。di- σ 吸着は大きな吸着エネルギーを生み、且つ π 吸着よりも活性化エネルギーが大きい。これとは反対に π 吸着は表面被覆率が高くエチレンにとって有効なサイトが1つしか無くても中間体として存在できる。 π 吸着のエチレンは Pt クラスタに非常に弱く結合するが活性化エネルギーも非常に低い。吸着エチレンと H 原子はほとんど downhill 過程で表面エチルを生じる。これらの計算結果は Somorjai らのグループの最近の実験結果と良く一致する⁵。彼らは Pt(111) 上に両方のエチレンの吸着構造を観察している。しかし彼らは π 吸着が水素化反応の主な中間体であるとしている。

結果として強調したいことは、第1段階の水素化反応が di- σ 吸着から始まっても π 吸着から始まっても、生成物は同じ表面エチルである。さらに第2水素化反応は今まで述べてきたように同じ反応機構で進む。第1段階(di- σ 、 π)と第2段階の水素化反応の活性化エネルギーの比較は、長い間議論の対象となってきた。今回の計算結果によって算出された活性化エネルギーは 81、15、111 kJ mol⁻¹ であった。従って律速段階は第2水素化反応であると考えられる。Zaera は第1段および第2段水素化反応の活性化エネルギーはそれぞれ 63、25 kJ mol⁻¹ と報告している⁶。堂免らは見かけの活性化エネルギーとして 37 kJ mol⁻¹ と報告している^{9b}。Zaera らの算出した値と比べると、表面エチルの安定性を過剰に評価しているように思われる。その結果、第2段水素化反応の活性化エネルギーが大きくなってしまったのである。しかしながら表面エチルの安定性は妥当だと考える。なぜならば(第1段水素化反応で)弱い結合である H-Pt 結合と C-Pt 結合を切って強固な C-H 結合を形成するからである。計算で求めた活性化エネルギーは実験的に見積もられたものより非常に値が大きい。考えられる理由としては、第1に小さなクラスタモデルを使用したことによる影響である。しかしながら全体の不一致は計算のせいばかりではない。活性化エネルギーはポテンシャルエネルギー表面から算出して、いわゆる「cold」反応物に対応したものである。つまり前段階の水素化反応や吸着によって得られたエネルギーは完全に消散した状態である。実際の反応条件では全体の反応はすばやく進行し、エネルギーが消失しないうちに完了する。表面エチルが生成することによって生じる余剰熱は分子部分に振動エネルギーとして分散して残される。この状態が「hot」反応物である。このエネルギーは第2水素化反応の活性化エネルギーとして一部使用されるため、見かけの活性化エネルギーを減少させる。このエネルギー保存のしくみは実際には部分的にしか有効ではないが、全てのエネルギーが使用できたとすると、di- σ 吸着と π 吸着の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 0、23 kJ mol⁻¹ となる。

Somorjai のグループは π 吸着が実際の中間体だとしているが⁵、堂免らは π 吸着については検出していない⁹。しかし、現実の金属触媒の表面の状態を考えると、やはり π 吸着の方が有利であると考えられる。実際の触媒表面では炭素付着物や分解で生じた物質、あるいは前吸着している水素などが金属表面を覆っているので、有効なサイト、特に隣接して複数のサイトが空いている状態は表面上でごく限られた数しか存在しないと思われるからである。 π 吸着である反応物が非常に弱く吸着しているという計算結果は、堂免らの最近の実験結果で見出された事実とむしろ一致していると言える⁹。 π 吸着を介した反応は素早く進行し、分光測定法では検出できない可能性は否定できない。

これまで述べてきたように理論計算によって反応中間体の構造と反応の進行に沿ったエネルギー変化が求

められ、反応の機構について理解を深めることができた。ただしエネルギーの絶対値は基底関数とクラスターモデルによって異なる。

実際の触媒表面上で起こる水素化反応の反応機構は予想以上に複雑であった。全エネルギーの値は他の共吸着している物質によっても敏感に影響を受ける。共吸着種としては水素原子、エチリジン、炭素付着物などが考えられる。これらの影響は今後考慮すべきである。

この論文を執筆したのは1999年であり、受理されたのは2000年である。このテーマは古くは、Dewar-Chatt-Duncansonモデルにまで遡る。それ以来、主に、拡張Hückel法やCNDO法などの半経験MO法で扱われて来た。小クラスターを用いたHartree-Fock法計算も部分的に行われたが、金属クラスターでは電子相関の重要性が指摘されており、その批判に耐えることはできなかった。X α 法は可能であったが、計算から構造的な情報が得られないので、化学者にとっては不満足であった。信頼できるエネルギー計算とそれに基づいたエネルギー勾配を用いた構造最適化が可能になって、この伝統的なテーマについて、再検証が可能になった。1998年にGoddard IIIらは、Pt₈クラスターへのCH_x種(x = 0 ~ 4)の吸着をB3LYP汎関数で計算した結果を報告している²³。また、Hoffmannらは2000年に、周期境界条件を課したPt(111)面への水素、メチル、エチルの吸着を計算し、この得られた構造を用いて拡張Hückel法計算を行い、Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP)の定式化を報告している²⁴。これらの計算はいずれも、局所構造の最適化である。これに対して、本研究では3つの遷移状態を同定し、原系から生成系までを繋ぐ反応経路を調べたことは、画期的な計算であった。

その後の計算として、3つの論文について記す。ChenとVlachosらは、SIESTAプログラムとPBE汎関数を用いて、周期境界条件を課したPt(111)とPt(211)面で、CH_xとC₂H_x種が関係する多くの素反応について調べ、活性化エネルギーを報告している²⁵。 π 型エチレンの水素化、di- σ 型エチレンの水素化、吸着エチルの水素化の3つの反応を比較すると、 π 型エチレンの活性化エネルギーが最も小さく、反応が進みやすいとしている。この点は本研究の結果と全く同じである。di- σ 型エチレンの水素化と吸着エチルの水素化の二つの比較では、di- σ 型エチレンの水素化の方が、活性化エネルギーが大きいと報告しているがその差は小さい。本研究のPt₇クラスターによる計算では同様の結果であったが、Pt₁₀クラスターでは吸着エチルの水素化の方が、わずかに活性化エネルギーが大きくなった。おそらく、第2層からの影響の評価の仕方や、活性化エネルギーを計算する基準となる反応系(原系)の構造が異なっているためだと思われる。また、N. RöschのグループはPt(111)上で、エチレンからピニリデン、エチリデン、エタン、エチリジンへ至る多くの反応経路を求めている。プログラムはVASP、汎関数はPW91が採用されている²⁶。さらに、Yin, Trenary Meyerらは、同じ方法で、Pt(111)面にN原子が0.25の被覆率である場合、di- σ 型と π 型の吸着エネルギーがほぼ同じになり、相互に入れ替わることを報告している²⁷。清浄表面では、di- σ 型の方が強く吸着するので、この報告は興味深い。また、これらの論文は、いずれも2010年に発表されたことも、研究には波があることを思い起こさせる。

第 2 章の参考文献

- (1) As a review, Bertolini, J.C.; Massardier, J. in “The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis”, Ed. King, D. A. and Woodruff, D.P. Vol.3, Part B, Elsevier, 1984.
- (2) Ibach, H.; Hopster, H.; Sexton, B. *Appl. Surf. Sci.* **1977**, *1*, 1.
- (3) Kesmodel, L.L.; Dubois, L.H.; Somorjai, G.A. *Chem.Phys.Lett.* **1978**, *56*, 267.
- (4) Demuth, J.E. *Surf. Sci.* **1979**, *80*, 367.
- (5) (a) Cremer, P.S.; Somorjai, G.A. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **1995**, *19*, 3671; (b) Cremer, P.S.; Su, X.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 2942.
- (6) Zaera, F. *Langmuir.* **1996**, *12*, 88.
- (7) Velic, D.; Levis, R.J. *J.Chem.Phys.* **1996**, *104*, 9629.
- (8) Döll, R.; Gerken, C.A.; Van Hove, M.A.; Somorjai, G.A. *Surf. Sci.* **1997**, *374*, 151.
- (9) (a) Ohtani, T.; Kubota, J.; Kondo, J.N.; Hirose, C.; Domen, K. *Surf. Sci. Lett.* **1998**, *415*, L983; (b) Ohtani, T.; Kubota, J.; Kondo, J.N.; Hirose, C.; Domen, K. *J. Phy. Chem. B*, **1999**, *103*, 4562.
- (10) Anderson, A.B.; Hubbard, A.T. *Surf. Sci.* **1980**, *99*, 384.
- (11) Gavezzotti, A.; Simonetta, M. *Surf. Sci.* **1980**, *99*, 453.
- (12) (a) Maurice, V.; Minot, C. *Langmuir*, **1989**, *5*, 734; (b) Maurice, V.; Minot, C. *J.Phys.Chem.* **1990**, *94*, 8579.
- (13) Fahmi, A.; Van Santen R. A. *Surf. Sci.* **1997**, *371*, 53.
- (14) Clotet, A.; Pacchioni, G. *Surf. Sci.* **1996**, *346*, 91.
- (15) Shen, J.; Hill, J.M.; Watwe, R.M.; Spiewak, B.E.; Dumesic J.A. *J.Phys.Chem.* **1999**, *103*, 3923.
- (16) Ge, Q.; King, D. A. *J.Chem.Phys.* **1999**, *110*, 4699
- (17) Slater, J.C. *Phys.Rev.* **1951**, *81*, 385.
- (18) Becke, A.D. *Phys.Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
- (19) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys.Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- (20) Gaussian 98, Revision A.5, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M. ; Replogle, E. S.; Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- (21) (a) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J.Chem.Phys.* **1985**, *82*, 270; (b) Wadt, W.R.; Hay, P.J. *J.Chem.Phys.* **1985**, *82*, 284; (c) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J.Chem.Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (22) Dunning, Jr., T.H.; Hay, P.J. in “Modern Theoretical Chemistry”, Ed. Schaefer, III, H.F. Plenum Press, New York, 1976,1.
- (23) Kua, J.; Goddard III, W.A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9492.
- (24) Papoian, G.; Nørskov, J.K.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4129.

- (25) Chen, Y.; Vlaschos, D. G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4973.
- (26) Zhao, Z.-J.; Moskaleva, L. V.; Aleksandrov, H. A.; Basaran, D.; Rösch, N. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12190.
- (27) Yin, J.; Trenary, M.; Meyer, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12230.

第3章 NiO(111)表面上におけるギ酸分解反応

3-1 緒言

触媒である金属や金属酸化物表面で形成される反応中間体の特性を見出すことによって、触媒反応についての決定的な情報を得ることができる¹。ギ酸の吸着および分解反応は非常に広く研究が行われた反応の一つである。ギ酸は容易に酸性プロトンと塩基性ギ酸アニオン(formate)に分離することが知られている。ギ酸アニオンは安定であり、メタノールの酸化や水性ガスシフト反応などの際に表面吸着種として頻りに観察できる物質である。

これまでギ酸分解の触媒としては金属や金属酸化物の全体に渡って研究されてきたが、中でも Ni と NiO 表面については最も数多く調べられてきた。それは Ni(100)^{2,3}、Ni(110)⁴⁻¹⁰、Ni(111)¹¹、NiO(100)¹²⁻¹⁴、そして NiO(111)¹⁴⁻²¹ である。反応機構は複雑である。脱水素反応と脱水反応が競合し、相対比は触媒材料、表面状態、温度、ガス圧など多様な反応条件によって変化する。膨大な量の実験データが蓄積されているが、それに対して理論計算はまだあまり実施されていない。報告されているのは Cu²²、TiO₂²³、ZnO²⁴、MgO²⁵ 表面へのギ酸アニオンの吸着についてであるが、反応機構はまだはっきりわかっていない。

最近、堂免らはギ酸アニオンの Ni(110)⁸⁻¹⁰ と NiO(111)¹⁶⁻²¹ 表面上における吸着と分解について赤外反射吸収分光法(IRAS:infrared reflection adsorption spectroscopy)と時間分解和周波発生振動分光法(time resolved sum-frequency generation(SFG) vibrational spectroscopy)によって調べた論文のシリーズを発表した。どちらの系でもギ酸アニオン分解の律速段階は C—H 結合切断だと考えられているが、詳細な反応機構は異なっている。彼らは picosecond レーザーパルス照射するとギ酸アニオンの分解に先立ち、安定な bidentate 吸着から少し不安定な monodentate 吸着に変換することを示した²¹。この章ではギ酸アニオンの NiO(111)表面上での吸着と分解反応中のエネルギー変化、構造変化を密度汎関数法で計算した。

3-2 理論計算

勾配補正法、hybrid DFT 法で計算した。汎関数は Slater²⁶、Becke 交換汎関数²⁷ と Lee-Yang-Parr 相関汎関数²⁸ (BLYP)に Hartree-Fock 交換および Vosko-Wilk-Nusair 相関汎関数²⁹ を加えた hybrid 法(B3LYP)³⁰ を用いた。この章の計算は Gaussian94/98プログラムで行った³¹。Los Alamos モデル・コア・ポテンシャル(MCP)³² と対応する基底関数セットを Ni に用いた。Gaussian94/98プログラムには二つの MCP が組み込まれている³¹。一つは大きな内殻(1s~3p)と小さな原子価(3d4s4p)を持つ基底関数セット(SV と表示)、もう一つは小さな内殻(1s~2p)と大きな原子価(3s3p3d4s4p)のセット(LV と表示)である。(NiO)₄クラスターを計算するとき、初めに反応の概略について SV セットを用いて計算した。そして local minimum と遷移状態(TS)、他の反応経路上重要なポイントについてエネルギーと構造を LV セットで再計算した。H、C、O 原子については Dunning-Huzinaga full double- ζ (D95)基底関数セットを用いた³³。調和振動数計算には全電子6-311Gと6-311G**基底関数セットを LV セットと共に用いた。

NiO(111)は極性の表面を持つ。劈開後の再構成されていない表面は不安定である。Freund らによれば

表面は(2×2)に再構成され、三方晶系ピラミッド状(111)面が繰り返される^{34,35}。しかしながらこの再構成は雰囲気敏感である。この章で検討する実験ではギ酸アニオンが吸着した表面は真空中で再構成が保持されているが、ガス中にギ酸が存在すると(1×1)構造が回復する¹⁹。通常の、または再構成された表面は O 原子が外層または三角形頂点のサイトを占める可能性が非常に大きい。しかしながらギ酸アニオンが O-末端サイトに安定に吸着することは無いと思われる。反応活性なサイトは表面上の少数生じる Ni-末端サイトだと推測される。計算に用いたクラスターは(NiO)₄、Ni₇O₈、(NiO)₁₉である。これらは Ni-末端(111)面の局所構造を表している。(NiO)₁₉の構造図を図3-1に示した。吸着したギ酸は、200 K 以上の温度で容易にギ酸アニオンとプロトンに解離吸着することが良く知られている¹⁷。プロトンは表面 O と結合し、O—H 結合を生じる。ギ酸アニオンは表面 Ni と結合する。反応機構を調べるにあたって、1分子の反応を取り上げて解明していくこととする。プロトンまたは OH 結合はギ酸アニオンの分解に影響を与えないが、計算上アニオンである[HCOO-(NiO)₄]よりも電荷が中性なクラスターを扱う方が望ましい。そこでクラスターのギ酸アニオンが吸着しているサイトの反対側にプロトンを吸着させて計算を進めた。

ギ酸アニオンは bidentate で Ni 原子に吸着し、二つの Ni—O 結合が生じる。実験結果では分解する前に bidentate が monodentate に変化し、Ni—O 結合が1本切れる²¹。最近の堂免らの実験から反応は3段階で進んでいくことがわかっている。(1) ギ酸アニオンは(NiO)_xH クラスターの Ni 原子に bidentate 吸着している。そして monodentate に変化する。(2) monodentate ギ酸アニオンは CO 結合を軸に回転し、H 原子が表面 O に接近した構造になる。(3) H 原子がギ酸アニオンから表面 O に移動し、CO₂が生成する。一連の計算を通じてギ酸アニオンとプロトンは最適化を行い、(NiO)_x部分は結晶構造を維持して Ni—O 距離を2.09 Åに保った。(NiO)_xクラスターと HCOOH のエネルギーの合計を基準として安定化を負の値として表した。

立方体(NiO)₄クラスターを使って初めに SV セットで反応のようすを大まかに調べた後、local minimum と TS などの反応経路上の重要なポイントで、エネルギーと構造を LV セットを使って再計算した。さらに得られた結果のモデル依存性を確かめるべく、さらに大きなクラスターNi₇O₈、(NiO)₁₉を使って計算を行った。

3 - 3 計算結果

3 - 3 - 1 (NiO)₄と HCOO-(NiO)₄-H クラスターの電子構造

(NiO)₄クラスターの電子構造を様々なスピン多重度で調べた。表 3-1 は最も低いスピン多重度の時のエネルギーを基準にした相対エネルギーで示してある。9重項(S=4)において(NiO)₄クラスターも、吸着した HCOO-(NiO)₄-H クラスターもエネルギーが最も低かった。(NiO)₄の9重項は各 NiO 部分が3重項(S=1)であることに対応する。スピン多重度が9重項から増えたり減ったりすると、エネルギーは増加する。エネルギーのスピン多重度依存性は bidentate のギ酸アニオンとプロトンが吸着したときにも見られる。SV セットによる計算では、5重項(S=2)のときに9重項と同じくらい低いエネルギーを示したが、LV セットによる計算では SCF 収束が不可能であったので確かめることができなかった。いずれにせよ9重項状態が最もエネルギーが低かったため、これ以降の計算は全て9重項で行う。

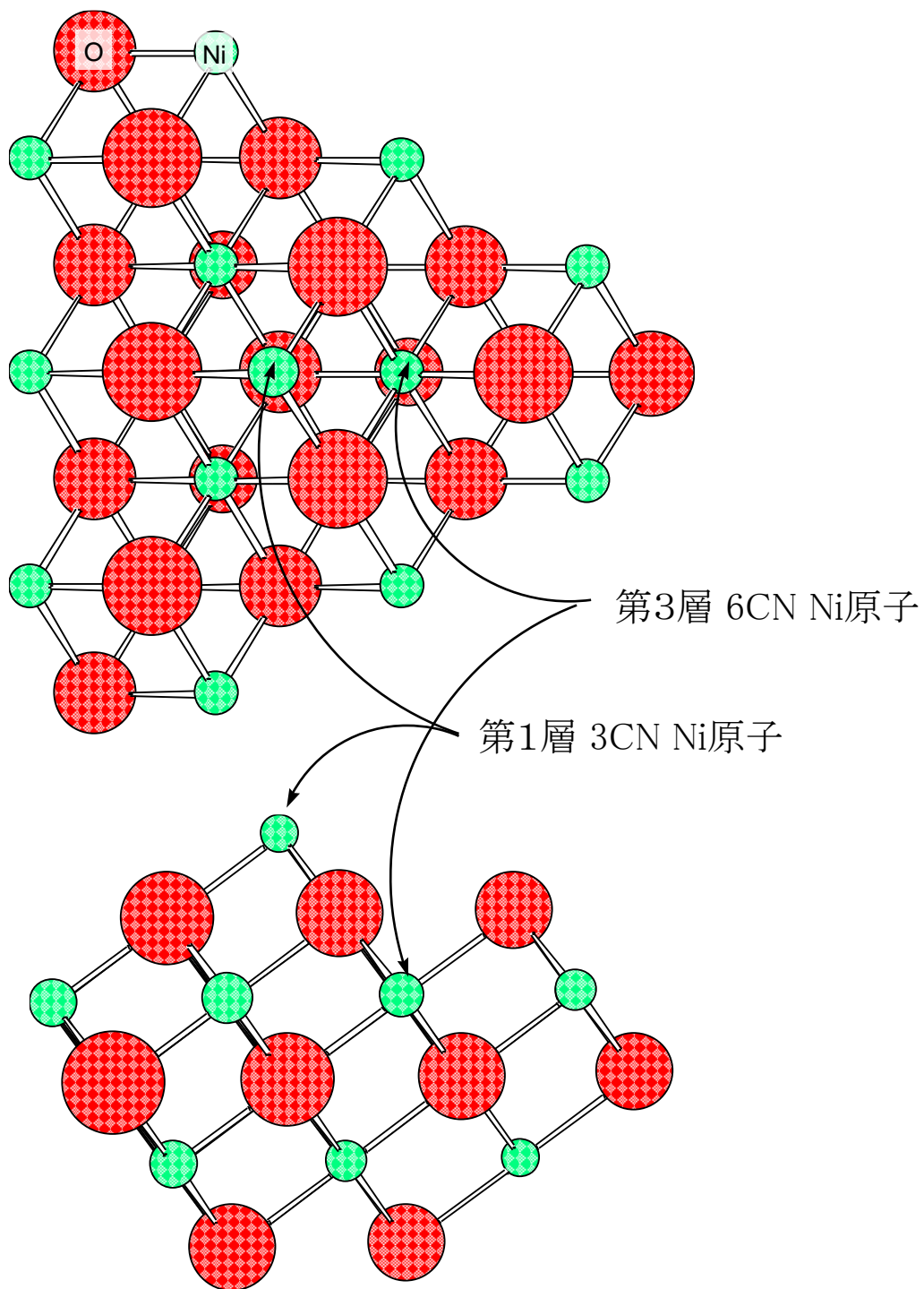


図 3-1. NiO(111)表面のクラスターモデル、 $(\text{NiO})_{19}$ クラスター。第1層は反応活性サイトである配位数3 (3CN)のNi原子。第3層に配位数6 (6CN)のNi原子がある。

表 3-1. $(\text{NiO})_4$ と $\text{HCOO}-(\text{NiO})_4\text{-H}$ のスピン多重度によるエネルギーの違い

< 数値は相対エネルギー [eV] >

| 基底関数 セット スピン多重度 | $(\text{NiO})_4$ | | $\text{HCOO}-(\text{NiO})_4\text{-H}^a$ | |
|-----------------------|-------------------------|------|---|-----------------|
| | SV | LV | SV | LV |
| 1 | 5.0 | 2.6 | NC ^b | NC ^b |
| 3 | 3.5 | 2.0 | NC ^b | NC ^b |
| 5 | 2.4 | 1.4 | 0.07(0.06 ^c) | NC ^b |
| 7 | 1.2 | 0.8 | 0.9 | 0.3 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 3.1 | 2.0 | 2.8 | 1.9 |
| 基底関数 セット スピン多重度 | Ni_7O_8 | | | |
| | SV | LV | | |
| 11 | — | 0.82 | | |
| 13 | — | 0 | | |
| 15 | — | 0.69 | | |

^a 平行配置 bidentate で計算した。

^b “NC” は SCF が収束しなかったことを示す。

^c $\text{HCOO}-(\text{NiO})_4\text{-H}$ の HCOO と H は5重項で構造最適化した。その他は9重項で最適化した構造をそのまま用いた。

3-3-2 bidentate 型から monodentate 型への立体配置の変化

bidentate 吸着では二つの最適化構造が得られた。垂直型と平行型の2種類で、図 3-2(a),(b)に構造を示した。算出された吸着エネルギーは 127 と 121 kJ mol^{-1} で、垂直配置の方がわずかに安定であった。Ni—O 結合が一本切れた monodentate の構造は 図 3-2(c)のようになった。monodentate は bidentate よりも 15~21 kJ mol^{-1} 不安定である。対応する TS は図 3-3 に示した。TS1 は垂直配置の bidentate から monodentate 変化するときの遷移状態である。予想通り構造変化には Ni—O 結合長の増加と、もう一つの Ni—O 結合を中心軸とした分子面の回転が含まれる。TS2 は、平行配置 bidentate から monodentate への変化の TS である。こちらの構造変化は単純な Ni—O 結合長の増加である。活性化エネルギーは、対応する local minimum を基準として算出するとそれぞれ 25、26 kJ mol^{-1} である。これらの結果は堂免らの実験結果とよく一致している²¹。picosecond near-infrared (1.06 μm) レーザー・パルスを照射したことによる、およそ 300 K の温度上昇は bidentate と monodentate の変換を引き起こす。bidentate の方が 19 kJ mol^{-1} 安定である。そして両者の間には小さなエネルギー障壁がある。bidentate と monodentate の間の比較的小さなエネルギー障壁(実験から測定されたものではない)は、両者が共存し、互いに変換しているという考えに一致している²¹。

(NiO)₄ クラスタ上で最適化した HCOO と H の構造を 図 3-1 で示した(NiO)₁₉ 上で再構築し移し、エネルギーを 1 点計算した。このとき H 原子は局所構造を保ったままクラスタの一番下の三つの O 原子のうち、右の O 原子に結合させた。収束が困難であったため、ここでは勾配補正 DF 法と LV 基底関数セットの代わりに hybrid DF 法と SV 基底関数セットにより計算を行った。安定化エネルギーは垂直配置 bidentate、平行配置 bidentate、monodentate がそれぞれ 183、160、132 kJ mol^{-1} と算出された。安定化エネルギーが大きくなっているが、その順番は(NiO)₄ クラスタと同じである。

bridged 吸着の可能性についても試した。図 3-2(c)の構造からギ酸アニオン分子の平面を O-Ni 結合を中心に 60° 回転させるとギ酸アニオンの O 原子が第 3 層の Ni 原子の方向に向き、図 3-4(a)の構造になる。構造最適化計算を行うと 図 3-4(b)のような bridged 吸着が得られた。吸着エネルギーが非常に大きく、197 kJ mol^{-1} である。しかしながら、これは(NiO)₄ クラスタという小さなモデルを使ったための人工的な効果の結果である。図 3-1 に示したように第 3 層の Ni 原子は配位数 6 (6CN) のサイトである。この点について Ni₇O₈ クラスタを用いて確かめることとする。

Ni₇O₈ クラスタのスピ多重度とエネルギーの関係を Table 3-1 に示した。多重度 (2S+1)=13 のときに一番エネルギーが低かったので、ギ酸アニオンを吸着させた計算はこの多重度において行った。最適化計算を 図 3-4(c)の構造からスタートしたところ、図 3-4(d)のような平行配置の bidentate が得られた。吸着エネルギーは 123 kJ mol^{-1} となり、この値は(NiO)₄ クラスタを用いた計算結果 121 kJ mol^{-1} とほぼ等しい値であった。このことから配位数 6 の第 3 層の Ni 原子は bridged 吸着の形成には活性ではないと言える。構造最適化を同様の構造の 図 3-2(c)からスタートすると、monodentate である 図 3-4(e)が得られた。吸着エネルギーは 117 kJ mol^{-1} と小さかった。その上 bridged 吸着は、表面に低い配位数の Ni 原子が二つ、近距離の範囲で現れないとできない特殊な構造であり、これ以上論じないことにする。

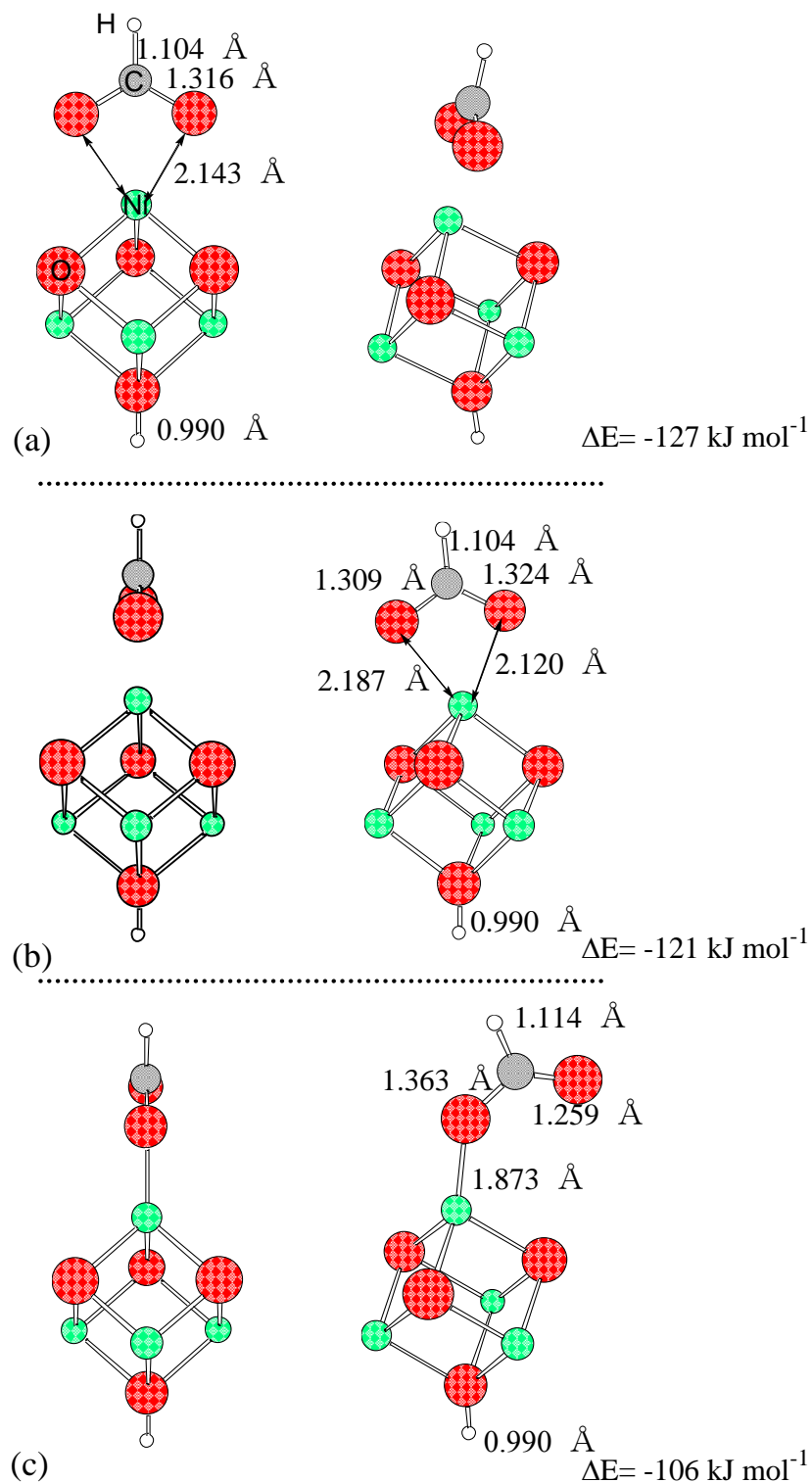


図 3-2. ギ酸アニオンの吸着構造である bidentate 吸着 2 種 (垂直および平行方向) と monodentate 吸着 1 種。(a) ギ酸アニオン平面が C_s 対称面に対して垂直方向にある。(b) ギ酸平面が C_s 対称面に対して平行に位置する。(c) Ni—O 単結合を持つ monodentate 吸着。平行 bidentate and monodentate 吸着はエネルギー障壁で隔てられている。

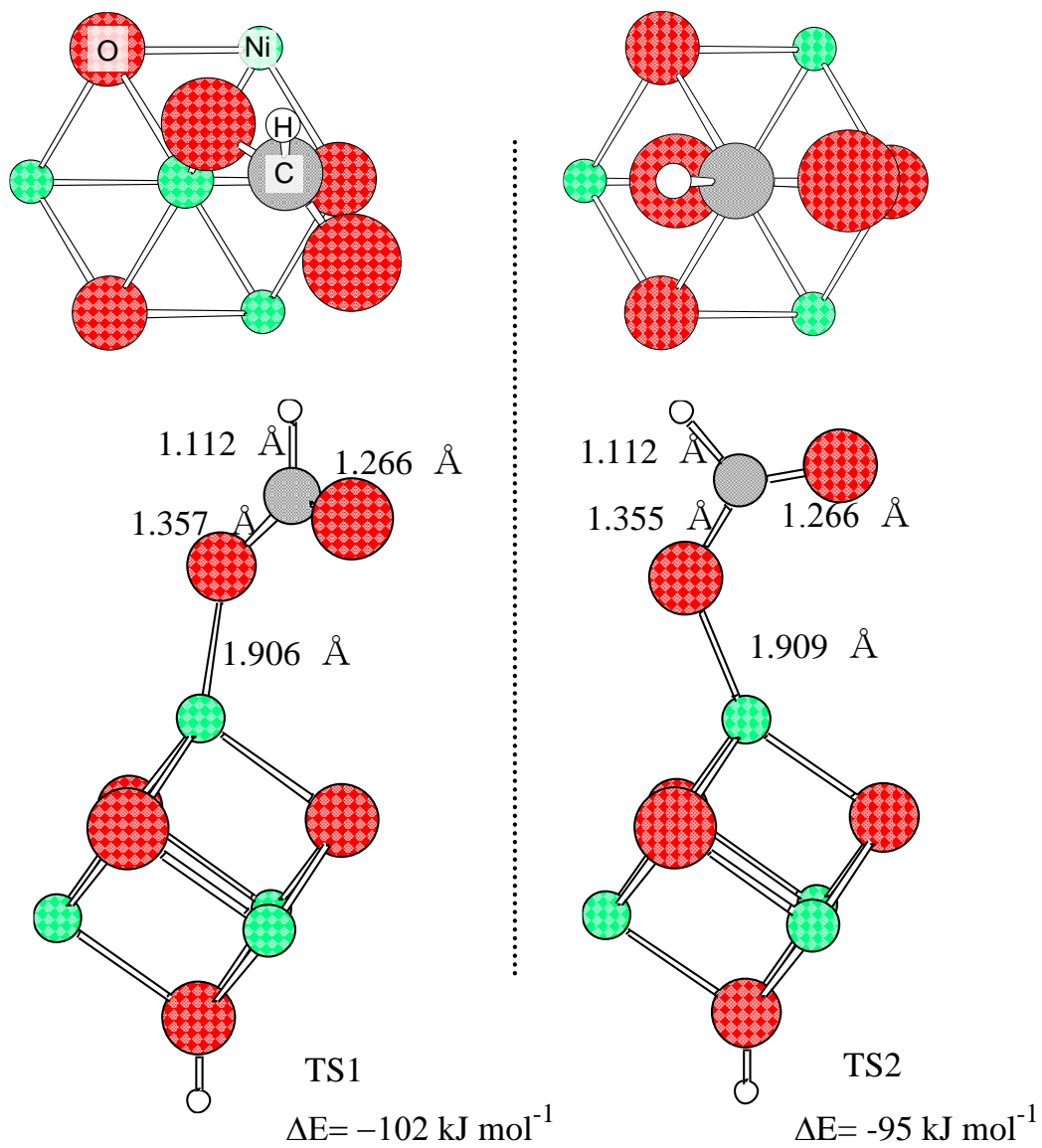


図 3-3. bidentate 吸着と monodentate 吸着の間の二つの TS 構造。TS1 と TS2 は、それぞれ垂直 bidentate、平行 bidentate から monodentate への変化を担っている。

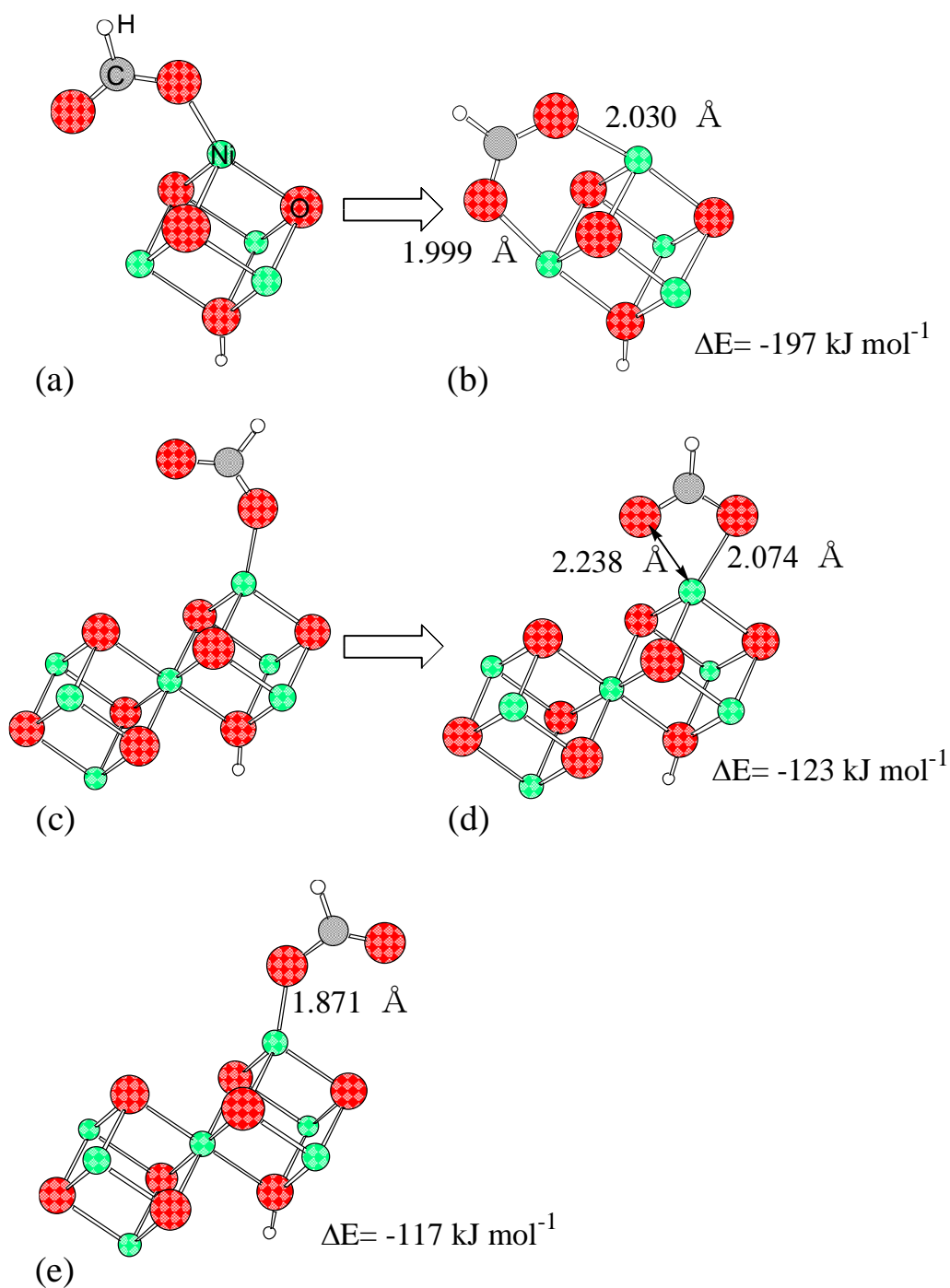


図 3-4. 可能性のある bridge 吸着構造。(NiO)₄ クラスタの場合、HCOO が monodentate 吸着の逆向きである (a) から bridge 吸着 (b) が導かれる。もう少し大きな Ni₇O₈ クラスタでは、monodentate 吸着の逆向き構造 (c) から bidentate 吸着 (d) が導かれる。正方向の monodentate 吸着からは monodentate (e) が得られる。

3-3-3 CO軸を中心としたHCOOの回転

ギ酸アニオンの monodentate 構造は CO 結合を回転軸に 180° 回転し、H 原子が表面の Ni 原子に隣接した O 原子に接近した構造になる。回転しているときのエネルギー変化を図 3-5 の左から二番目の点線で区切った区画に示した。これらの中間体の構造は HCOO 部分が平面構造だとみなした。エネルギー曲線がほとんど水平であることから、エネルギーはほとんど一定で、HCOO 部分を平面構造としたことは、エネルギー計算において不自然な制限とはなっていない。回転前と回転後の構造はそれぞれ図 3-2(c)と図 3-6(a)である。LV 基底関数セットによる計算ではエネルギーの差はわずかに 2 kJ mol^{-1} であった。

3-3-4 ギ酸アニオンから表面 O 原子への H 原子移動

構造の回転により、formete の H 原子から表面 O 原子までの距離が 2.79 \AA と減少した。次に H 原子の移動に伴うエネルギー変化を計算した。図 3-5 が示すように、最も高い活性化エネルギーはこの反応段階にある。ただし最もエネルギーが高いときでも基準エネルギーである $(\text{NiO})_4 + \text{HCOOH}$ のエネルギーよりは低い。図 3-6 に初期構造と TS をそれぞれ示した。TS3 の活性化エネルギーは 73 kJ mol^{-1} と算出された。実験的に見積もられた活性化エネルギーは、触媒条件下では 30 kJ mol^{-1} ²¹、真空下では 58 kJ mol^{-1} ¹⁹ である。今回の計算は 1 分子の分解を扱った計算なので、後者の実験値と比較することができる。その値の差は約 20%なので、かなり一致していると言える。この反応段階の生成物は吸着 CO_2 と表面 O 原子に吸着した二つのプロトンである。SV 基底関数セットの計算で得られた構造を図 3-6(c),(d) に示した。両者の構造は異なるが、エネルギーは $-88.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-88.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ でほとんど等しい。図 3-6(c) は SV による計算では local minimum であるが、LV による計算では安定化エネルギー 64 kJ mol^{-1} と小さく、中間体に相当する。図 3-6(d) の構造が LV による計算の local minimum であり、安定化エネルギーは 93 kJ mol^{-1} であった。このとき CO_2 は O-H 結合の反対側に傾いており、図 3-6(c) より 29 kJ mol^{-1} 安定である。安定化エネルギー、 93 kJ mol^{-1} から $(\text{NiO})_4 - 2\text{H}$ クラスターと free CO_2 のエネルギーの和を引くと、その差 27 kJ mol^{-1} は CO_2 吸着によるものである。二つの O-H 結合の結合エネルギーは

$$E[2(\text{O-H})] = E[(\text{NiO}_4)] + E[(\text{H}_2)] - E[(\text{NiO}_4) - 2\text{H}]$$

で計算され、その値は 85 kJ mol^{-1} である。安定化エネルギーの大部分は二つの O-H 結合の結合エネルギーから生じていることがわかる。

3-4 考察および実験結果との比較

図 3-5 はこの章で計算した全ての構造のエネルギーを表している。ギ酸アニオンの分解は 4 つの段階に分けられる。

- ① bidentate から monodentate への変換
- ② H-C=O 部分の C-O を回転軸とした回転
- ③ H 原子の H-C 結合から O-H 結合への移動
- ④ CO_2 分子の脱着

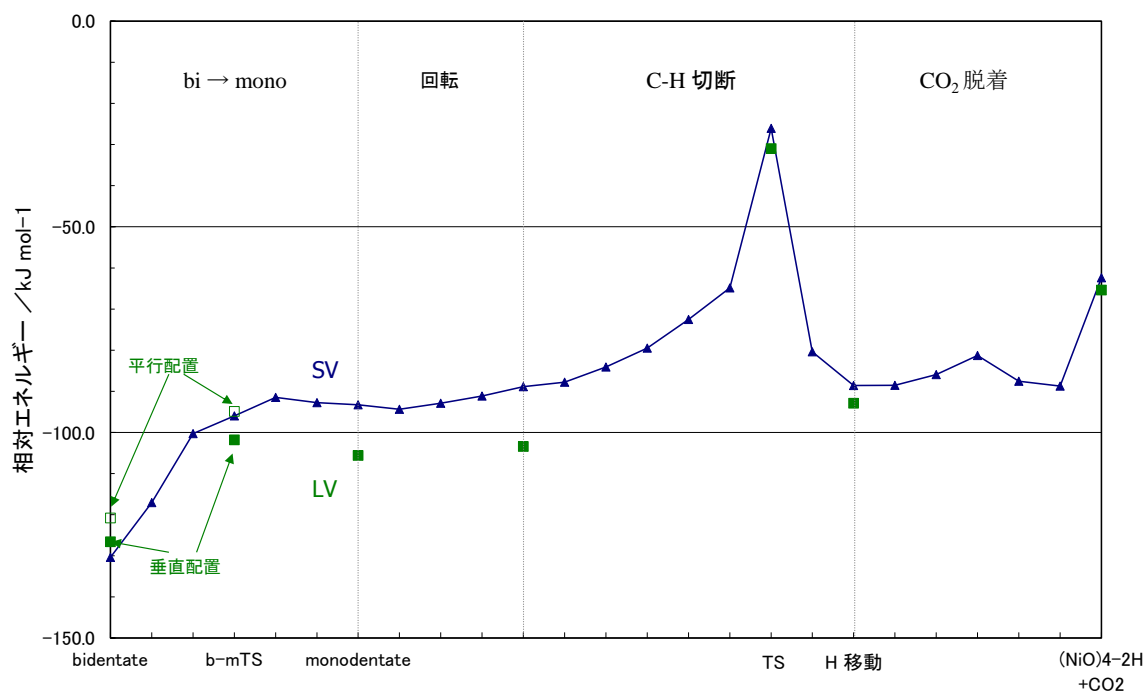


図 3-5. ギ酸分解反応全体のエネルギー変化。(a) bidentate から monodentate への変化、
 (b) C—O 結合を回転軸とした H—C=O の回転、(c) C—H 結合の切断、(d) CO₂ 脱着の
 4 段階に分けられる。▲は SV、■は LV 基底関数セットの計算結果を示す。LV と同じ
 位置にプロットされている点は、SV、LV 共に構造最適化の計算結果である。その他の SV
 の点は、内挿法で得られた構造のエネルギー値を示す。グラフの一番右に現れている点は、
 (NiO)₄-2H と CO₂ のエネルギー和の、(NiO)₄ と HCOOH のエネルギー和に対する相対
 値。

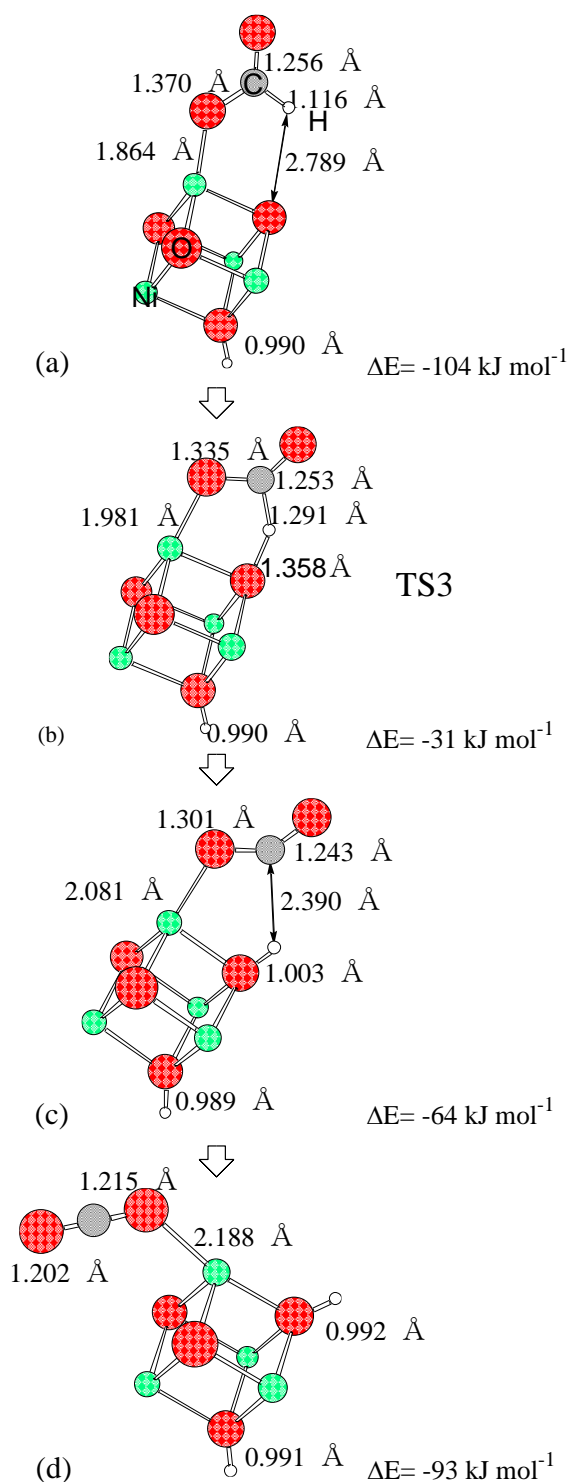


図 3-6. C—H 結合切断反応における構造とエネルギーの変化。(a) C—O 結合を中心に HCOO 部分が回転した後の構造。これを出発構造とする。(b) TS 構造。(c) SV 基底関数セットによる計算では、C—H 結合切断反応の生成物に相当する。ただし LV 基底関数セットの計算では中間生成物に相当する。(d) LV を用いた計算における C—H 結合切断反応の生成物。SV による計算では(c)と同等のエネルギーである。

反応経路に沿って local minimum や TS だけではなく中間体についても SV 基底関数を用いた計算で検討した(図 3-5 の▲点と線であつないだプロット)。Local minimum や TS の構造とエネルギーは LV 基底関数セットで再計算した(図 3-5 の■点)。

これを見てもまず気付くのは計算された相対エネルギーは Ni 原子のみ基底関数が異なるだけであるためか、どちらの基底関数セットでも非常に似た値を示していることである。最も重要な違いは、monodentate の TS1 である。SV 基底関数セットでは TS1 エネルギーは monodentate よりも低い。つまり二つの構造はエネルギー的に隔てられていないということの意味する。LV 基底関数セットでは monodentate は十分に安定化している。そして二つの構造はエネルギー障壁で隔てられている。二つ目の相違点は、H 原子移動反応の local minimum 構造である。しかしながら、より安定な図 3-6(d)の構造は表面においてあまり重要ではない。なぜなら CO₂、O、Ni 原子の間の反発作用が図 3-1,3-4(c) ~ (e)のような大きなクラスターでは予想されるからである。これらのことから、微妙なエネルギー差を検討するためには Ni オービタルの柔軟性がある LV が必要となるが、構造変化を調べるためには SV で充分であることがわかる。

垂直配置の bidentate と monodentate の調和振動数の計算結果について記す。実験値と比較するために水素の原子量を重水素に置換した。MCP を使用した計算の信頼性と分極関数の影響を確認するために、構造最適化と振動数計算は 6-311G と 6-311G**で行った。それらの結果と有効な実験値を表 3-2 に示した。全ての算出された振動数は実験値を再現しているが、6-311G**基底関数セットは明確に理論と実験の一致を改善する。二つの吸着構造の振動数を比較すると、O—D 伸縮振動は吸着構造によってあまり変化しない。これは計算したモデルが、電荷を中性に保つために酸性プロトンクラスターの反対側のサイトに付着させているためだと思われる。C—D 伸縮振動は、計算と実験では反対の方向にシフトした。これは計算された C—H 結合長の違いに基づいていると思われる。いくつかの条件で最適化された C—H 結合長を表 3-3 にまとめた。LV、6-311G、6-311G**基底関数セットを用いて(NiO)₄クラスターに吸着させたものと、LV を用いて NiO 2原子に吸着させたものについて計算した。その結果 monodentate については一様に C—H 結合長が 0.01 Å 程長くなっていた。つまり振動数は低くなる。実験による振動数の差は 30 cm⁻¹と小さいが、電荷の蓄積や局所的電場など、いくつかの考慮されていない因子により、振動数の相対的な位置がシフトしていることが疑われる。

対称 O—C—O 伸縮振動は実験のシフトを再現した。非対称 O—C—O 伸縮振動については、ギ酸アニオンが垂直に配向しているため表面選択律により IR スペクトルは観測されない。ただし斜めに配向している場合は 1570 cm⁻¹ という値が報告されている¹⁷。

この章において NiO(111)表面に吸着したギ酸アニオンの分解機構を DF 法とクラスターモデルを用いて調べた。初めにギ酸アニオンが三方晶系の面の頂点を占める表面 Ni 原子に結合する。bidentate は容易に monodentate に変換し、両者は低いエネルギー障壁で隔てられている。次にギ酸アニオンの H—C=O 部分が C—O 結合を軸に回転し、ギ酸アニオンの H 原子が表面 O 原子に近づく。そして H 原子の移動が律速段階になり、弱い力で結合した CO₂と二つの O—H 結合が生じる。計算で得られたエネルギー差と振動数は、比較的良く実験値を再現したが、細かく見るといくつかの相違も見られる。計算による反応経路と振動数の検討により、反応機構の理解に貢献できた。

表 3-2. 計算で求められた bidentate 吸着と monodentate 吸着の DCOOD の調和振動数
 < 数値は 波数[cm⁻¹] >

| | bidentate (垂直配置) | | | | monodentate | | | |
|----------------------|------------------|--------|----------|--------------------|-------------|--------|----------|--------------------|
| | LV | 6-311G | 6-311G** | Expt. ^a | LV | 6-311G | 6-311G** | Expt. ^a |
| v(O-D) | 2594 | 2566 | 2674 | 2719 | 2594 | 2566 | 2674 | 2640 |
| v(C-D) | 2243 | 2218 | 2145 | 2160 | 2156 | 2120 | 2058 | 2190 |
| v _a (OCO) | 1353 | 1402 | 1509 | 1570 ^c | 1501 | 1525 | 1633 | No ^b |
| v _s (OCO) | 1200 | 1208 | 1291 | 1300 | 1093 | 1134 | 1173 | 1267 |

^a 参考文献 19、21。

^b “No” は “検出不可”を表す。

^c HCOO が直立した構造では観測されなかったが、斜め方向では観測された報告が参考文献 17 に見られる。

表 3-3. 計算モデルによる C—H 結合長の違い^a

| | bidentate | monodentate | 差 |
|------------------------------------|-----------|-------------|-------|
| HCOO(NiO) ₄ H: LV | 1.104 | 1.114 | 0.010 |
| HCOO(NiO) ₄ H: 6-311G | 1.097 | 1.107 | 0.010 |
| HCOO(NiO) ₄ H: 6-311G** | 1.109 | 1.118 | 0.009 |
| HCOO-NiO-H: LV ^b | 1.091 | 1.103 | 0.012 |

^a 単位は Å。

^b bidentate と monodentate 吸着は共に C_s 対称性をもつ。前者は H—C—Ni—O—H 部分が対称面であり、後者は分子全体が同一平面上にある。

この章は、堂免らの NiO 上のギ酸分解反応についての一連の実験結果を受け、理論計算による反応機構の解明を試みたものである。従来は、触媒反応中における固体触媒の表面状態を調べるとき、TPD (temperature-programmed desorption) と HREELS (high-resolution electron energy-loss spectroscopy) を組み合わせて分析を行っていた。堂免らは、分解能が高い IRAS (infrared reflective absorption spectroscopy) で分析することによって、表面吸着種の詳細な情報を得た^{8-10,16-20}。さらに時間分解能を持つ SFG を用いることで微量、短命の反応中間体を捉えることができた²¹。その結果、ギ酸が NiO 表面でプロトン解離し、最も安定な bidentate 型 formate として吸着し、monodentate 型に変化したのち分解するという反応経路が予想されていた。ここで反応中間体を密度汎関数によるエネルギー計算で確かめると共に、詳細な反応機構まで予測できたのは大きな成果であった。

その後、実験による研究では、メタノールを燃料電池の水素貯蔵用に使用することも想定し、NiO 表面とメタノールの反応性を調べた結果が 2002 年に報告されている³⁶。methoxy 吸着種が加熱によって formaldehyde に変化し、NiO の表面酸素原子を利用して bridge 型 formate に変化し、最終的に CO₂ が生成・脱離する反応機構を提示しているが、従来の報告に沿ったものであり、新たなデータによる反応機構の提案はなかった。金属表面 Ni(111)、Pt(111)、Pd(111)におけるギ酸の反応については、2012 年に DFT 計算の結果が報告されている³⁷。酸化物とは吸着の形態が異なり、金属表面に bridge 型吸着した bidentate formate が CO₂ に分解するとしている。しかし、本研究と同じテーマでの計算による研究は見られない。

第3章の参考文献

- (1) As a comprehensive textbook, Masel, R.I. *Principles of Adsorption and Reactions on Solid Surfaces*; John Wiley: New York, 1996.
- (2) Ko, E.I.; Madix, R.J. *Appl. Surf. Sci.* **1979**, *3*, 236.
- (3) Benziger, J.B.; Madix, R.J. *Surf. Sci.* **1979**, *79*, 394.
- (4) McCarty, J.G.; Falconer J.L.; Madix, R.J. *J. Catal.* **1973**, *30*, 235.
- (5) Falconer J.L.; Madix, R.J. *Surf. Sci.* **1974**, *46*, 473.
- (6) Falconer J.L.; Madix, R.J. *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 393.
- (7) Madix, R.J.; Falconer J.L. *Surf. Sci.* **1975**, *51*, 547.
- (8) Yamataka, A.; Kubota, J.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18177.
- (9) Yamataka, A.; Kubota, J.; Kondo, J. N.; Hirose, C.; Domen, K. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5177.
- (10) Yamataka, A.; Kubota, J.; Kondo, J. N.; Hirose, C.; Domen, K.; Wakabayashi, F.; Tamaru, K. *J. Phys. Chem.* **1998**, *B102*, 4401.
- (11) Benziger, J. B.; Schoofs, G. R. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4439.
- (12) Wulser, K.; Langell, M. A. *Catal. Lett.* **1992**, *15*, 39.
- (13) Troung, C. M.; Wu, M. C.; Goodman, D. W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *97*, 9447.
- (14) Xu, C; Goodman, D. W. *Catal Today*, **1996**, *28*, 297.
- (15) Xu, C; Goodman, D. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3709.
- (16) Bandara, A.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1996**, *L580*, 364.
- (17) Bandara, A.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14962.
- (18) Kubota, J.; Bandara, A.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1996**, *368*, 361.
- (19) Bandara, A.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1997**, *B101*, 361.
- (20) Matsumoto, T.; Bandara, A.; Kubota, J.; Hirose, C.; Domen, K. *J. Phys. Chem.* **1998**, *B102*, 2979.
- (21) Bandara, A.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Kano, S. S.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1998**, *B102*, 5951.
- (22) Hu, Z.; Boyd, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9562.
- (23) Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **2000**, *B104*, 1300.
- (24) Nakatsuji, H.; Yoshimoto, M.; Umemura, Y.; Takagi, S.; Hada, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 694; Yoshimoto, M.; Takagi, S.; Umemura, Y.; Hada, M. Nakatsuji, H. *J. Catalysis* **1998**, *173*, 53.
- (25) Nakatsuji, H.; Yoshimoto, M.; Hada, M.; Domen, K.; Hirose, C., *Surf. Sci.* **1995**, *336*, 232; Lintuluoto, M.; Kanai, H.; Hada, M.; Nakatsuji, H., *Surf. Sci.* **1999**, *429*, 133.
- (26) Slater, J.C. *Phys.Rev.* **1951**, *81*, 385.
- (27) Becke, A.D. *Phys.Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
- (28) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys.Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- (29) Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can.J.Phys.* **1980**, *58*, 1200; Wilk, L.; Vosko, S.H. *J.Phys.C: Solid State Phys.* **1982**, *15*, 2139.
- (30) Gill, P.M.W.; Johnson, B.G.; Pople, J.A. *Int.J.Quantum Chem.Symp.* **1992**, *26*, 319.
- (31) Gaussian 98, Revision A.5, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.;

Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

- (32) (a) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J.Chem.Phys.* **1985**, 82, 270; (b) Wadt, W.R.; Hay, P.J. *J.Chem.Phys.* **1985**, 82, 284; (c) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J.Chem.Phys.* **1985**, 82, 299.
- (33) Dunning, Jr., T.H.; Hay, P.J. in "Modern Theoretical Chemistry", Ed. Schaefer, III, H.F. Plenum Press, New York, 1976,1.
- (34) Rohr, F.; Wirth, K.; Libuda, J.; Cappus, D.; Bäumer, M.; Freund, H. -J. *Surf. Sci.* **1994**, 315, L977.
- (35) Freund, H. -J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 452.
- (36) Natile, M.M.; Glisenti, A. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4895.
- (37) Luo, Q.; Feng, G.; Beller, M.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 4149.

第4章 燃料電池正極における酸素還元反応

4-1 緒言

石油代替エネルギーの研究が盛んに行われているが、燃料電池は省エネルギー効果が期待できるクリーンで高効率な発電システムとして開発が進んでいる。燃料電池のアノード反応とカソード反応を比較すると、運転温度 200°C 以下では酸素の還元反応がかなり遅いため、カソード触媒の働きが重要になっている。有機金属錯体、遷移金属酸化物、表面改質炭素材料などが Pt 代用材料の候補として研究されているが、現在のところは、Pt に勝る触媒は見つかっていない。量子化学的解析を電気化学に適用することは電極表面で起きている反応を微視的に理解するために重要であり、燃料電池システムのさらなる発展に繋がる。これまでも電気化学、熱化学の精密な理論に基づいた研究が発表されている^{1,2}。これらの研究では専用が開発されたソフトウェアが不可欠であり、また、複雑な酸化還元反応への適用は困難であると思われる。本章では、より簡単な化学的モデルに基づいて、素反応ごとのエネルギー変化を調べた。また、金属電極に比べて表面が不均一な窒素置換炭素電極については、サイト間の反応性の違いと、その原因を考察した。

この章では最も優れた電極材料である Pt 電極と、新しい金属フリーの燃料電池カソード触媒として注目されている窒素置換炭素電極³の2種について性能を比較する。窒素置換炭素電極については計算化学的な探求の報告が少ない⁴⁻⁶ので、最適な表面構造や有効反応サイト、全反応の中での律速段階などを詳細に検討する。酸素還元反応(oxygen reduction reaction : ORR)を構成する五つの素反応 : (1) $O_2 \rightarrow OOH$, (2) $OOH \rightarrow O + H_2O$, (3) $OOH \rightarrow HOOH$, (4) $O \rightarrow OH$, (5) $OH \rightarrow H_2O$ に分け、各素反応の平衡電極電位を算出する。それらを比較することによって電極表面における還元反応の進行しやすさ、過電圧への寄与を検討する。

4-2 Pt 電極

4-2-1 平衡電極電位の算出

Pt 電極のクラスターモデルとして $Pt_5X_2He_8$ 、 $Pt_6X_2He_9$ および $Pt_{10}-C_6Y_6$ の小 Pt クラスターを用いた。X=F 原子、Y=H 原子とした場合を図 4-1 に示した。X や Y は F, Cl, Li のような多様なヘテロ原子を表し、Pt クラスターのイオン化ポテンシャル(IP)を電荷の増減無しに変化させるためのものである。以下では化学修飾種と呼ぶことにする。また、He 原子は吸着種が第2層 Pt 原子に結合しないようにする塀の役割を果たす。電荷をもたない電極モデルでは化学ポテンシャルが電極電位に等しい事が、電気化学の理論から示される。一方、DFT 計算によって化学ポテンシャルを評価することができるが、酸素還元反応のようなカソード反応では、電極から電子が供給されるので、化学ポテンシャルを IP で置き換えた方が適切である。実験的にも動作電極を基準電極に繋いで電極電位を変え、動作電極のフェルミ準位を上下させることができるが、そのような電位設定を、IP を変化させることによって計算上で行ったものである。仕事関数に負号を付けたものは金属のフェルミ準位と等しいとみなせるので、電位に引き移せば仕事関数は金属の電極電位に対応する。そして仕事関数は IP の値で近似できるので、IP は押し付けられた外部電位を反映する電極電位に対応する。Pt, He, X の全て

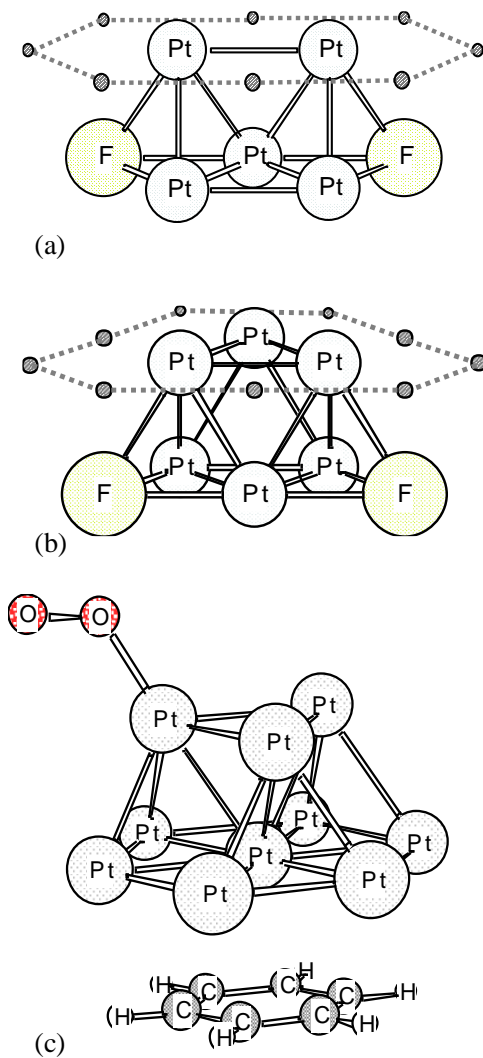
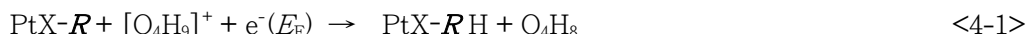


図 4-1. 計算に用いたクラスターモデル。(a) $\text{Pt}_5\text{F}_2\text{He}_8$ 、(b) $\text{Pt}_6\text{F}_2\text{He}_9$ 、(c) $\text{Pt}_{10}\text{C}_6\text{H}_6$ 。
 (a)および(b)の第1層 Pt 原子周辺の灰色の球は He 原子を示す。第2層の F 原子は、
 クラスターのイオン化ポテンシャルを変化させるためのもので、他のハロゲン原子やアルカリ
 金属原子と入れ替える。(c) Pt_{10} クラスターのイオン化ポテンシャルを変化させるために、
 Pt_{10} の下部に C_6H_6 、 C_6F_6 や仮想的な C_6Li_6 分子などを配置する。図では O_2 分子の吸
 着構造を示す。

の原子の配置は Pt バルク構造の原子の位置とし、計算中は固定した。Pt 表面上の還元反応の一般式は式<4-1>のようになる。



ここで Pt は種々のクラスターを表し、X は Pt 以外の化学修飾種を含む部分を表す。 \mathbf{R} は還元される物質で、 O_2 , OOH , O , OH のいずれかである。 $e^-(E_F)$ は電極のフェルミエネルギー E_F を持つ電子を表す。PtX- \mathbf{R} と PtX- $\mathbf{R}\text{H}$ の全エネルギーは \mathbf{R} と $\mathbf{R}\text{H}$ 部分を最適化して計算した。

水和したオキソニウムイオンと脱プロトンで生じる水クラスターのモデルとして $[\text{O}_4\text{H}_9]^+$ と O_4H_8 を用いた。溶媒効果を考慮すると $[\text{O}_4\text{H}_9]^+$ のエネルギーは大きく低下するが、構造はほとんど変化しない。また、中性の O_4H_8 にはエネルギーが接近した複数の構造が存在する。図 4-2 には溶媒効果を考慮して最適化した構造を示した。以下で示すように、エネルギーから電位への変換に際して、全 ORR の標準電位の実測値 (1.23 V) と、対応する (式<4-3>) の計算値が一致するように補正を行っているので、最終的に得られる平衡電極電位は、 $[\text{O}_4\text{H}_9]^+$ や O_4H_8 の構造やエネルギー算出方法には大きく依存しない。

$e^-(E_F)$ 項を説明するために式<4-1>をプロトン移動と電子付加の2つの段階に分解すると、

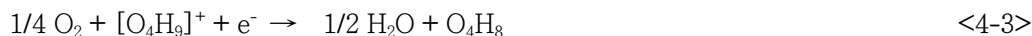


式<4-1a>のエネルギー変化は、プロトン移動により安定化するかどうかを示す。この計算は簡単である。式<4-1b>は電子が PtX- \mathbf{R} の E_F から来ているものであり、真空レベルの電子ではないことを示している。全エネルギーを計算すると、PtX- $\mathbf{R}\text{H}$ は $[\text{PtX-}\mathbf{R}\text{H}]^+$ よりも数 eV 安定となる。これは電子が真空レベルから付加していることによる。 $e^-(E_F)$ の条件を満たすためには PtX- \mathbf{R} の IP を PtX- $\mathbf{R}\text{H}$ と $[\text{PtX-}\mathbf{R}\text{H}]^+$ の全エネルギーの差に加えなければいけない。以上のことから反応エネルギー E_R は式<4-2>で定義される。

$$E_R = E\{\text{PtX-}\mathbf{R}\text{H}\} + E\{\text{O}_4\text{H}_8\} - E\{\text{PtX-}\mathbf{R}\} - E\{[\text{O}_4\text{H}_9]^+\} + \text{IP}\{\text{PtX-}\mathbf{R}\} \quad <4-2>$$

$E\{A\}$ は A の全エネルギー、 $\text{IP}\{A\}$ は A の IP を表す。

全 ORR は式<4-3>で表される。



式<4-3>の反応が平衡状態である時、反応エネルギーから 1 電子当たりの電子エネルギーが求められる。電子エネルギーは真空中モデルで、-7.62 eV、溶媒効果を考慮した計算では -5.68 eV であった。これらの値を標準水素電極の絶対電極電位、4.6 V⁷ を用いて標準水素電極電位で表すと、それぞれ、3.02 V vs. SHE、1.08 V vs. SHE となる。真空中モデル計算で得られたこの値は実験値 1.23 V vs. SHE と比べて 1.79 V も過大評価している。この誤差の主な要因は、溶媒効果を考慮していないためにカチオン種の安定性が中性種に比べて低く見積もられたことによる。溶媒効果を考慮した結果では、0.15 V の過小評価となる。そこで $[\text{O}_4\text{H}_9]^+$ と O_4H_8 が式<4-1>の左側と右側に現れることを考慮して、計算値 3.02 V あるいは 1.08 V を実験値 1.23 V と一致するようにマッピングする。このような補正を行うことにより、どちらのモデルの値を採用しても、以降の結果に与える影響がほとんど無くなる。よって、Pt₅X₂He₈、Pt₆X₂He₉ クラスターの計算では、真空中 モデルの値を採用した。また、 O_4H_8 クラスターには複数の安定構造があるが、そのエネルギー差は小さいので、ここではオキソニウムイオンと類似した (b) の構造を採用した。

E_R はいくつかの IP の異なるクラスターモデルを使って数値を求めた。PtX- \mathbf{R} の IP が大きい (E_F が深い) と、

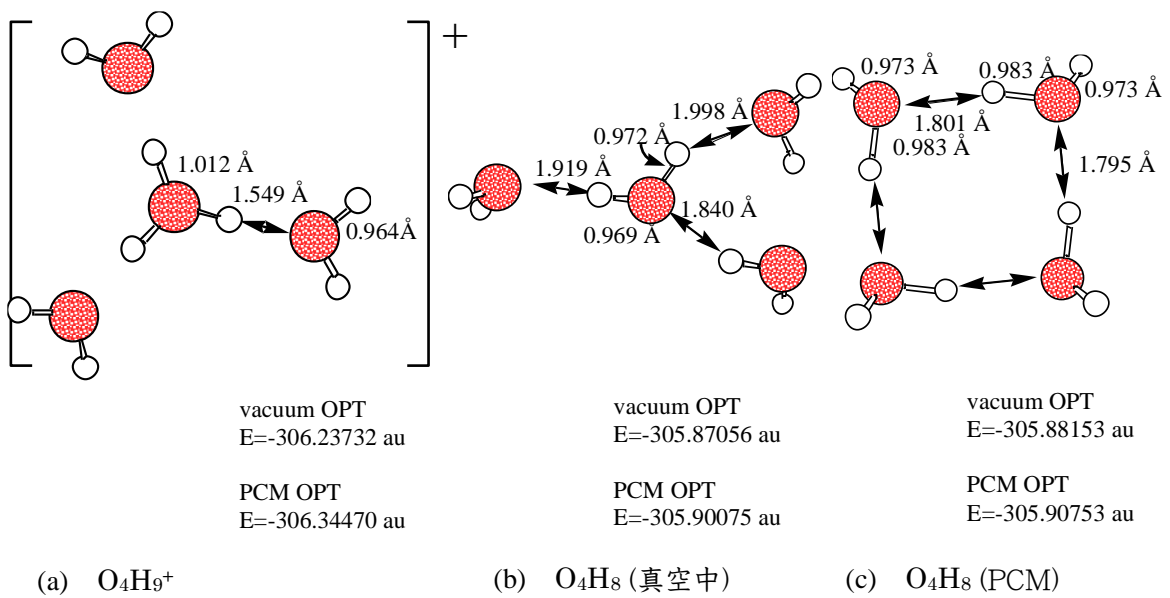


図 4-2. 計算で用いたオキシニウムイオン(a)と2つの水クラスターモデル(b)と(c)。それぞれ真空中およびPCM条件下で構造最適化した、真空中の結果(b)とPCM条件下での結果(c)を示す。

反応は吸熱反応である。一方 IP が小さい(E_F が高い)と発熱反応となり、還元反応は容易に進行する。 $E_R = 0$ のクラスターは平衡状態にある。従って計算の目的は反応が「熱的中性」($E_R = 0$)の状態を見つけることにあり、このときの IP が平衡電極電位に対応する。

各構造の全エネルギーを Gaussian 03 プログラムの hybrid B3LYP DFT 法で計算した⁸。Pt といくつかのヘテロ原子については LanL2DZ 基底関数セット、He については STO-3G を用いた。H と O 原子については 6-311++G(d,p) 基底関数セットを用いた。

4-2-2 結果と考察

Pt₅X₂He₈、Pt₆X₂He₉ クラスターを用いた計算

表 4-1 に IP と電極電位 (U_{el}) と E_R を五つの素反応について計算した結果を示す。表 4-1 の第 2 ブロックは OOH が $O + H_2O$ に還元される場合の結果 (E_r) と HOOH に還元される場合の結果 (E_r') とを、それぞれ 5 列目、6 列目に示している。O 原子が OH 種に還元される過程は Pt₅He₈X₂ と Pt₆He₉X₂ クラスターで計算し、第 3、第 4 ブロックに結果を示している。図 4-3 では、全ての結果について U_{el} と E_R の関係を調べた。両者の変化は、単調増加のような一価関数であればよく、直線的である必要は無いが、部分的には線形関係が見られた。

平衡電極電位はグラフの線分と $E_R = 0$ の線との交点から求めた。その結果を表 4-2 にまとめた。もし電位が 1.23 V よりも高ければ、その素反応は過電圧には寄与しないことになる。(全ての素反応の平衡電極電位が 1.23 V であれば、過電圧は存在しない。ある素反応の平衡電極電位が 1.23 V よりも高ければ、平衡電極電位が 1.23 V よりも低い素反応が必ず存在する。) OOH \rightarrow HOOH 反応を除いて、 $O_2 \rightarrow$ OOH と OH \rightarrow H₂O 反応は過電圧の原因になることが予想される。前者はしばしば研究者たちにより示唆されているものである⁹。H₂O 生成が困難なのは OH 種が触媒毒のように強く結合するからである。O \rightarrow OH が過電圧に寄与すると示唆する文献もあるが⁹、今回の計算で得られた電極電位は過電圧に寄与しない範囲であった。考えられる理由の一つとしては、Pt₅He₈X₂ クラスターでは O 原子が最も安定に吸着する hollow サイトが実現できていないことが挙げられる。この状況を改善するために図 4-1(b) に示した構造の Pt₆He₉X₂ クラスターを用いて再計算を行った。平衡電極電位は 1.56 から 1.36 V にシフトしたが、まだ 1.23 V よりも高いので、OH 生成反応は過電圧には関与していないと結論付けられる。考慮しなかった他の要因としては、共吸着種と表面再構成がある。OOH \rightarrow HOOH は負の平衡電極電位を持つので、この反応はほとんど起こらないと考えられる。

Pt₁₀-C₆Y₆ クラスターを用いた計算

モデル依存性を調べるために、Pt₁₀ クラスターを用いて同様の計算を行った。電位を変化させるために、C₆H₆、C₆F₆ 分子や仮想的な C₆Li₆、C₆K₆、C₆S₆ などをクラスターの下部 2.5 Å の位置に置いた。図 4-4 は、O₂ から H₂O までの中間還元体の吸着構造を示す。O₂ については、monodentate 型と bridge 型について調べた。還元素反応の反応エネルギーがゼロになる点から平衡電極電位を求める方法は、前節と同じである。

表 4-1. O_2 , OOH, O, OH がそれぞれ OOH, $O+H_2O$ または HOOH, OH, H_2O に還元される反応の IP, U_{el} , E_R について計算した結果。

| PtX-R | IP [eV] | U_{el} ^{a)} [V] | E_R [eV] | E_R ^{b)} [eV] |
|--|------------|-------------------------------|---------------|-----------------------------|
| Pt ₅ He ₈ F ₂ O ₂ | 8.17 | 1.78 | 1.29 | |
| Pt ₅ He ₈ FClO ₂ | 7.70 | 1.31 | 0.31 | |
| 1 Pt ₅ He ₈ Cl ₂ O ₂ | 7.40 | 1.01 | 0.20 | |
| Pt ₅ He ₈ Br ₂ O ₂ | 7.18 | 0.79 | 0.17 | |
| Pt ₅ He ₁₀ O ₂ | 6.91 | 0.52 | 0.15 | |
| Pt ₅ He ₈ Li ₂ O ₂ | 5.55 | -0.84 | -1.75 | |
| Pt ₅ He ₈ F ₂ OOH | 9.01 | 2.62 | 1.17 | 2.96 |
| Pt ₅ He ₈ FClOOH | 8.81 | 2.42 | 0.50 | — |
| Pt ₅ He ₈ Cl ₂ OOH | 8.39 | 2.00 | 0.01 | — |
| Pt ₅ He ₈ Br ₂ OOH | 7.88 | 1.49 | -0.67 | — |
| 2 Pt ₅ He ₁₀ OOH | 7.46 | 1.07 | -0.60 | 1.53 |
| Pt ₅ He ₈ I ₂ OOH | 7.42 | 1.03 | — | 1.51 |
| Pt ₅ He ₈ Be ₂ OOH | 6.93 | 0.53 | — | 1.05 |
| Pt ₅ He ₈ BeMgOOH | 6.43 | 0.04 | — | 0.55 |
| Pt ₅ He ₈ Mg ₂ OOH | 6.05 | -0.34 | — | 0.20 |
| Pt ₅ He ₈ Li ₂ OOH | 6.03 | -0.36 | — | -0.74 |
| Pt ₅ He ₈ F ₂ O | 8.63 | 2.24 | 0.53 | |
| Pt ₅ He ₈ FClO | 7.99 | 1.60 | 0.05 | |
| 3 Pt ₅ He ₁₀ O | 7.75 | 1.36 | -0.25 | |
| Pt ₅ He ₈ Cl ₂ O | 7.72 | 1.33 | -0.37 | |
| Pt ₅ He ₈ Br ₂ O | 6.99 | 0.60 | -2.33 | |
| Pt ₆ He ₉ F ₂ O | 8.11 | 1.72 | 0.24 | |
| Pt ₆ He ₉ FClO | 7.81 | 1.42 | 0.11 | |
| 4 Pt ₆ He ₉ Cl ₂ O | 7.50 | 1.11 | -0.45 | |
| Pt ₆ He ₉ Br ₂ O | 7.28 | 0.89 | -0.46 | |
| Pt ₆ He ₉ O | 7.05 | 0.65 | -0.88 | |
| Pt ₅ He ₈ Br ₂ OH | 9.30 | 2.91 | 3.27 | |
| Pt ₅ He ₈ F ₂ OH | 9.08 | 2.69 | 2.31 | |
| Pt ₅ He ₁₀ OH | 7.86 | 1.47 | 1.58 | |
| 5 Pt ₅ He ₈ I ₂ OH | 7.78 | 1.37 | 1.58 | |
| Pt ₅ He ₈ Be ₂ OH | 7.37 | 0.98 | 1.01 | |
| Pt ₅ He ₈ BeMgOH | 6.79 | 0.40 | 0.70 | |
| Pt ₅ He ₈ Mg ₂ OH | 6.36 | -0.03 | -0.03 | |
| Pt ₅ He ₈ Li ₂ OH | 6.20 | -0.19 | -0.03 | |

a) IP および U_{el} は $U_{el} = IP/e^- - 4.6 - 1.79$ の関係式が成り立つ。

b) E_R' は OOH から HOOH が生じる還元反応についての計算結果。

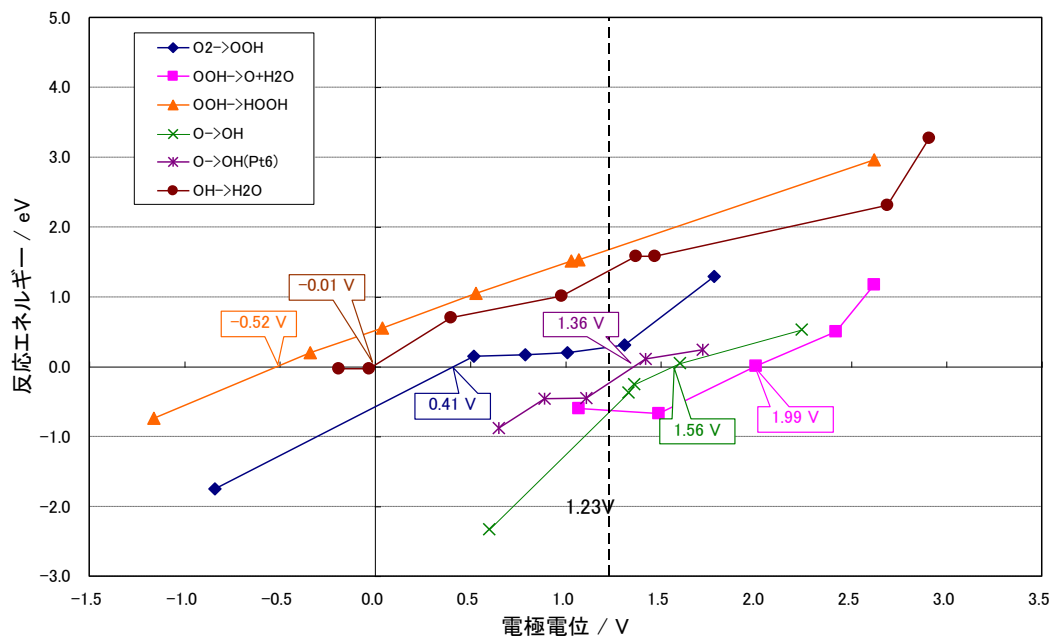


図 4-3. Pt-X-He クラスターを用いて計算した、五つの還元反応における電極電位と反応エネルギーの関係。点線の垂線は 1.23 V を示す。

表 4-2. $O_2 \rightarrow OOH$, $OOH \rightarrow O + H_2O$, $OOH \rightarrow HOOH$, $O \rightarrow OH$, $OH \rightarrow H_2O$ への還元反応の U_{el} [V]。

| 素反応 | 平衡電極電位 ($Pt_5He_8X_2$, $Pt_6He_9X_2$) | 平衡電極電位 ($Pt_{10}-C_6Y_6$) |
|-------------------------------------|---|--------------------------------|
| $O_2 \rightarrow OOH$ ^{a)} | 0.41 (b) | 0.31 (m) , 0.22 (b) |
| $OOH \rightarrow O + H_2O$ | 1.99 | 1.06 , 2.12 ^{b)} |
| $OOH \rightarrow HOOH$ | -0.52 | 0.01 |
| $O \rightarrow OH$ | 1.56 , 1.36 ^{c)} | 1.37 |
| $OH \rightarrow H_2O$ | -0.01 | 0.64 |

- a) O_2 の吸着構造は monodentate 型または bridge 型が得られている。数値の後の (m) は monodentate、(b) は bridge 型吸着構造による計算値であることを示す。
- b) 生成する H_2O がオキシニウムイオン由来の O_4H_8 と水素結合して O_5H_{10} を形成するとして計算した数値。
- c) $Pt_6He_9X_2$ モデルを使用して計算した数値。同列の他の数値は $Pt_5He_8X_2$ モデルを使用。

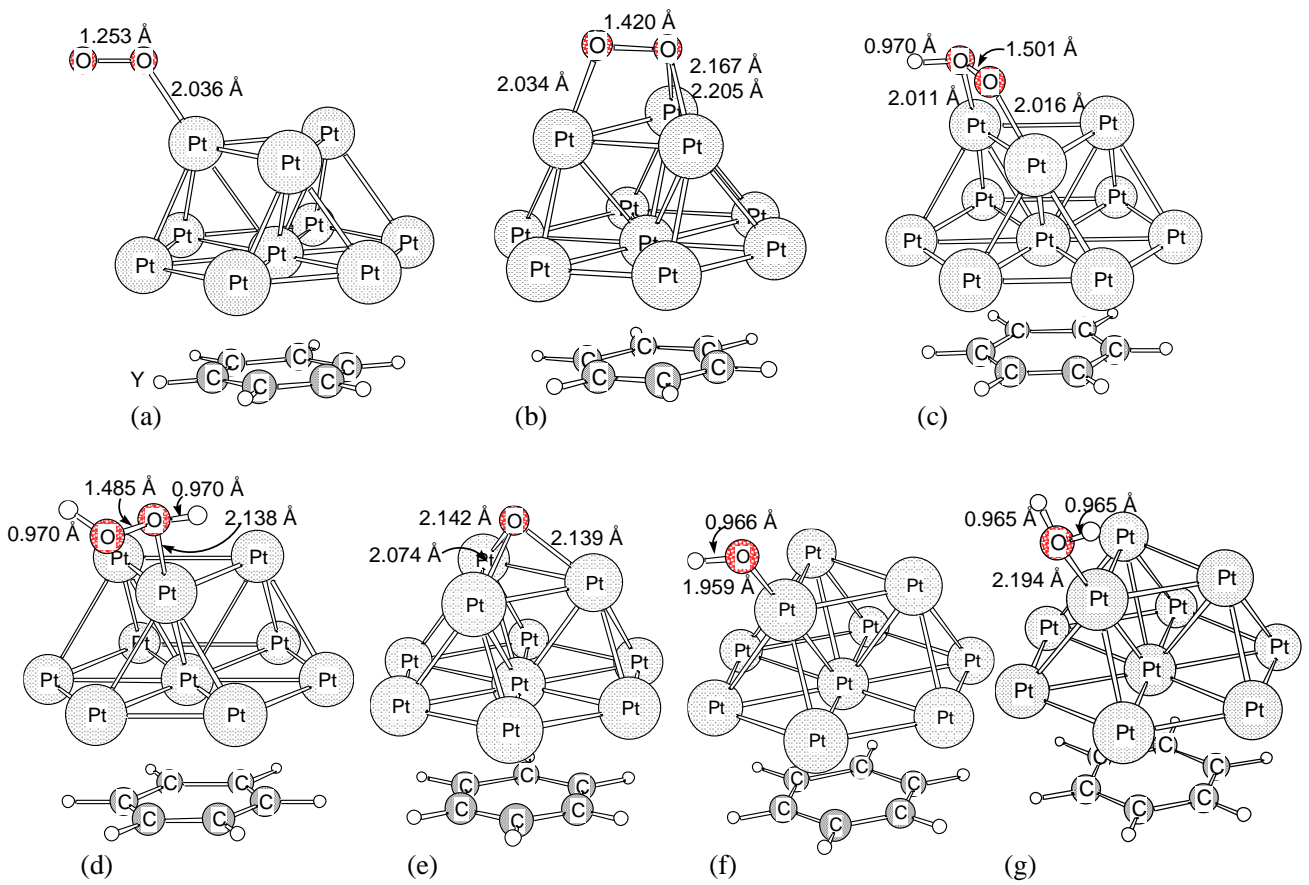


図 4-4. (a) O₂(monodentate 型)、(b) O₂(bridge 型)、(c) OOH、(d) HOOH、(e) O、(f) OH、(g) H₂O 吸着安定構造。Pt₁₀-C₆Y₆ 構造は固定。

図 4-5 に、全ての結果について U_{el} と E_R の関係を調べた。グラフの線分と $E_R = 0$ の線との交点から求めた平衡電極電位は、素反応ごとに、表 4-2 の最右欄にまとめた。 $O_2 \rightarrow OOH$ 反応の平衡電極電位は2つのモデルで(0.41 と 0.30, 0.21 の程度で)比較的一致している。それ以外の反応では、定性的には同じ傾向を示すが、一般的に、極端な値からの改善が見られる。 $OOH \rightarrow O + H_2O$ 素反応の平衡電極電位が、 $Pt_{10}-C_6Y_6$ モデルでは 1.23 V よりも負の電位(1.06 V)になった。しかし、生成する H_2O が O_4H_8 と水素結合系を形成するとして、 O_5H_{10} として扱くと 2.12 V と、1.23 V に対して十分に正の電位側となり、 $Pt_5He_8X_2$ モデルでの値(1.99 V)とも一致した。しかし、実際の生成系は $H_2O + O_4H_8$ と O_5H_{10} の中間であると思われる。

$OOH \rightarrow HOOH$ 素反応が非常に起こりにくいことは、再確認できた。 $O \rightarrow OH$ 反応の平衡電極電位は2つのモデルでよく一致している。 $OH \rightarrow H_2O$ 素反応が過電圧の原因になることは、前節の結果と同じであるが、その程度が緩和された値が得られた。

今回の計算はクラスター側での溶媒効果や電気二重層を無視した大まかなモデルを用いたものであるが、2つのクラスターモデルを用いて別々に計算された ORR を構成する素反応の平衡電極電位は、定性的には一致した傾向が得られた。今後の研究には、更なる詳細なモデルが必要になるであろうが、このような簡便な計算方法も、複雑な系への応用を目指した分野での定性的な研究では有用と考える。

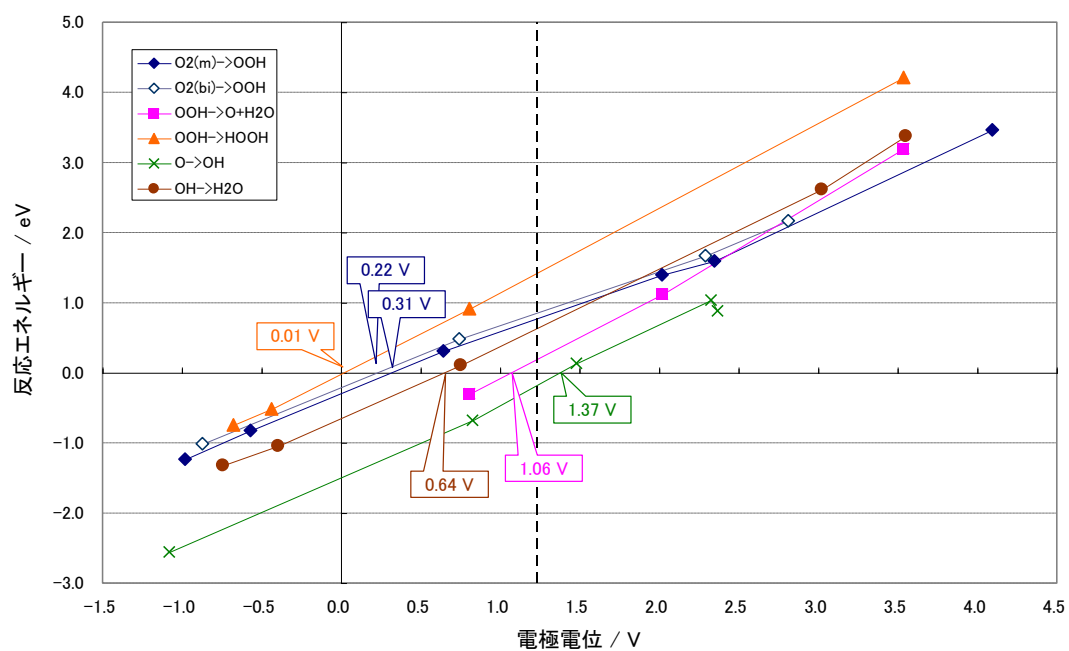


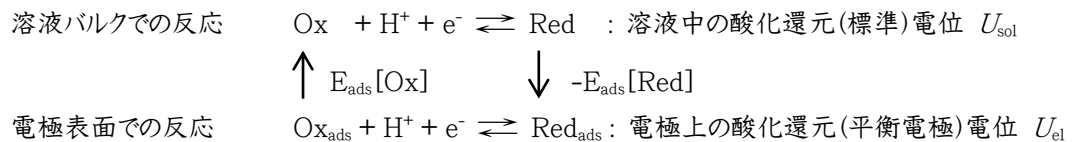
図 4-5. Pt₁₀-C₆Y₆ クラスタを用いて計算した、五つの還元反応における電極電位と反応エネルギーの関係。点線の垂線は 1.23 V を示す。

4-3 窒素置換炭素電極

4-3-1 平衡電極電位の算出

N-置換グラフェンの分子モデルとして、N-置換コロネン(coronene、 $C_{23}NH_{12}$)、N-置換サーカムピレン(circum pyrene、 $C_{41}NH_{16}$)、N-置換コアニコレン(corannulene、 $C_{19}NH_{10}$)を採用し、それぞれ、3、4、3種類のN-置換モデルを考案し計算に用いた。独立した吸着サイトは、“type”とし、モデル番号とサイト記号(a,b,c…)の組み合わせで示す。コロネンのC原子は三つのグループに分類される。そこで3つの不等価な置換モデルを作り、type-1,-2,-3とする。サーカムピレンはコロネンを包含するので「拡張コロネンモデル」として採用した。コロネンに対応するモデルをtype-1’,-2’,-3’とし、type-4’はサーカムピレンだけの新しいタイプのモデルである。コアニコレンは分子面の曲率、すなわち凸面の影響について調べるために用いた。対応するモデルをtype-1”,-2”,-3”とした。図4-6にサーカムピレンの4つのタイプを示す。点線で囲んだ部分が、構造的サブセットであるコロネンに対応する。

ORRの律速段階を見つげるため、平衡電極電位(U_{el})を計算した。ここではPt系電極で用いたIP変化法ではなく、より簡便な熱化学(Born-Haber)サイクルによる方法を採用した。以下に簡潔に記す。この方法では、電極に吸着した状態での酸化体(Ox)から還元体(Red)への還元反応、 $Ox + H^+ + e^- \rightarrow Red$ の平衡電極電位を、水溶液中での還元半反応の標準電位 U_{sol} と、酸化体および還元体の電極への吸着エネルギー、それぞれ $E_{ads}[Ox]$ と $E_{ads}[Red]$ から算出する。これより平衡電極電位 U_{el} は式<4-4>のように表すことができる⁵。



よって平衡電極電位は式<4-4>で表せる。

$$U_{el} = U_{sol} + E_{ads}[Ox] - E_{ads}[Red] \quad <4-4>$$

このとき吸着エネルギーは式<4-5>で表され、安定化は負値である。

$$E_{ads} = E(\text{吸着後の系全体}) - E(\text{電極クラスター}) - E(\text{分子またはラジカル}) \quad <4-5>$$

なお、溶液中の酸化還元電位 U_{sol} には、水溶液中の標準酸化還元電位の実験値を採用し¹⁰、酸化体および還元体の電極への吸着エネルギーのみを計算で評価した。

クラスターの全エネルギーはGaussian 03WプログラムのハイブリッドB3LYP DFT法で計算した⁸。O原子には6-31+G(d,p)基底関数セットを用い、それ以外の原子には6-31G(d,p)基底関数セットを用いた。

4-3-2 結果と考察

C₂₃NH₁₂およびC₄₁NH₁₆上の吸着

図4-6に示した4種のN-置換サーカムピレンのモデルにおいて、原子上の数字はN原子によってもたらさ

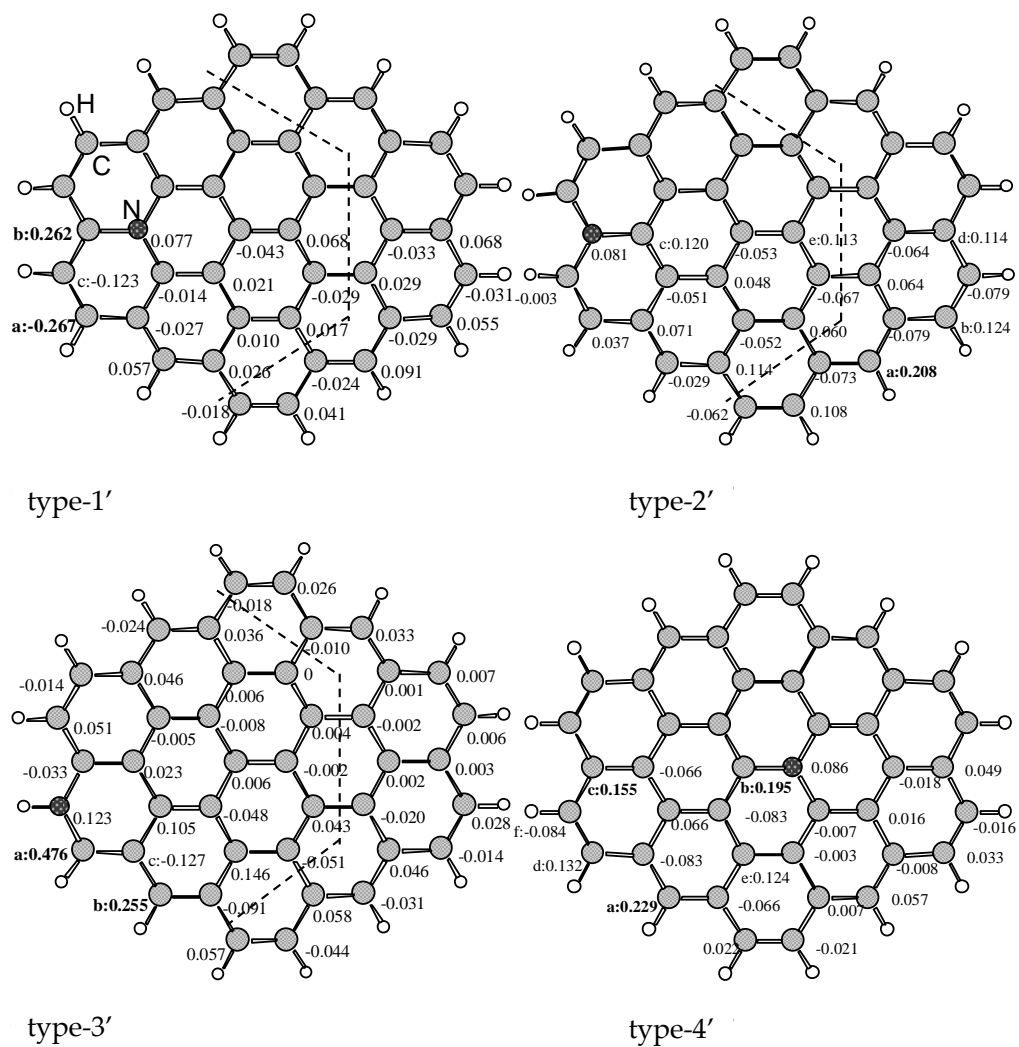


図 4-6. N-置換サーカムピレン($C_{41}NH_{16}$)モデル 4 種をスピン密度と共に示す。スピン密度は分子の対称性を考慮し、既約範囲のみ表示した。N-置換 コロネン ($C_{23}NH_{12}$)モデルは、図中の点線で囲った部分に相当する。

れたスピン密度の値を示す。スピン密度が大きいサイトには大きいものから順番に a,b,c と記号を付けた。原子上の吸着エネルギーとスピン密度の関係を図 4-7 に示す。両者には相関関係が見られる。さらに正確に言えば、安定な吸着のためには少なくないスピン密度が必要条件であるが、十分条件ではない。注目すべきは site-3a と site -3'a は最も強く吸着しており、二つのモデルの結果は一致している。

図 4-8 は半占軌道(singly occupied molecular orbital : SOMO)の軌道等値面を表している。SOMO の分布範囲が大きいサイトとスピン密度が大きいサイトはよく一致している。ほとんど全てのスピン密度は SOMO の電子分布に起因している。スピン密度の分布には二つの傾向がある。一つは N 原子周囲の分布、もう一つは辺縁 C 原子上に大きな分布があることである。後者に関連して、置換していないグラフェンの HOMO が分子の外周の部分に分布することが知られており、これと対応している。

C₁₉NH₁₀ 上の吸着

3種の N-置換コアニュレンのモデルを図 4-9、高スピン密度のサイトの吸着エネルギーを図 4-10 に示す。活性吸着サイトの分布のパターンはコロネンおよびサーカムピレンと同様である。しかしながら site-2'a は分子の中心に近く、コロネンおよびサーカムピレンの対応するサイトと比べると活性が高い。この結果はコアニュレンの凸型の形状によるものと解釈できる。この曲面性によりコアニュレンの C 原子は吸着分子が無いときでも部分的に sp³ 混成軌道を形成し、突き出た軌道ローブと O₂ との強い相互作用をすると考えられる。

平衡電極電位

表 4-3 は、最も活性な site-3'a と 2 番目に活性な site-1'b について式<4-5>により算出した吸着エネルギー ($E_{\text{ads}}[\text{Ox}]$ と $E_{\text{ads}}[\text{Red}]$) を示す。また、比較のために Pt₁₀ の値も以前の研究より引用して表中に載せた¹⁰。吸着エネルギーは、どの吸着種も site-1'b よりも site-3'a の方が大きく、さらに Pt₁₀ の方が大きかった。

また、平衡電極電位はサーカムピレンを用いて式<4-4>により算出した。表 4-4 は 2 種類のサイトにおける U_{el} の値と、右端の欄には水溶液中の標準電位 U_{sol} をも示す。比較のために Pt₁₀ 上での還元反応の平衡電極電位について、前出の IP 変化法ではなく熱化学サイクル法で計算した値を表中に載せた¹¹。

site-3'a サイトの平衡電極電位を見ると、OH → OH₂ 反応以外、Pt₁₀ よりも正電位側にあることを示している。この結果は N-置換炭素電極の有望な性質を示唆している。一つ欠点としては、HOOH 生成反応が Pt よりも起こりやすいことである。OH → H₂O 反応が負の電位 (-0.26 V) を持つのは電極表面に OH ラジカルが強く吸着することに起因する。しかし、2 番目に O₂ 吸着エネルギーの大きい site-1'b サイトでは、OH の吸着エネルギーも site-3'a より小さく、平衡電極電位の値は正の電位 (0.62 V) となる。その一方で、HOOH 生成が進行しやすくなる。金属電極の表面に比べて炭素電極の表面は不均一なので、吸着種がサイト間を移動することが予想される。その拡散過程は吸熱的ではあるが可能であり、この効果により、全体の還元反応を 1.23 V 付近の平衡電極電位で進行させることが期待できる。今後の実験サイトでの課題として、特定のサイトをブロックした炭素電極の開発が考えられる。

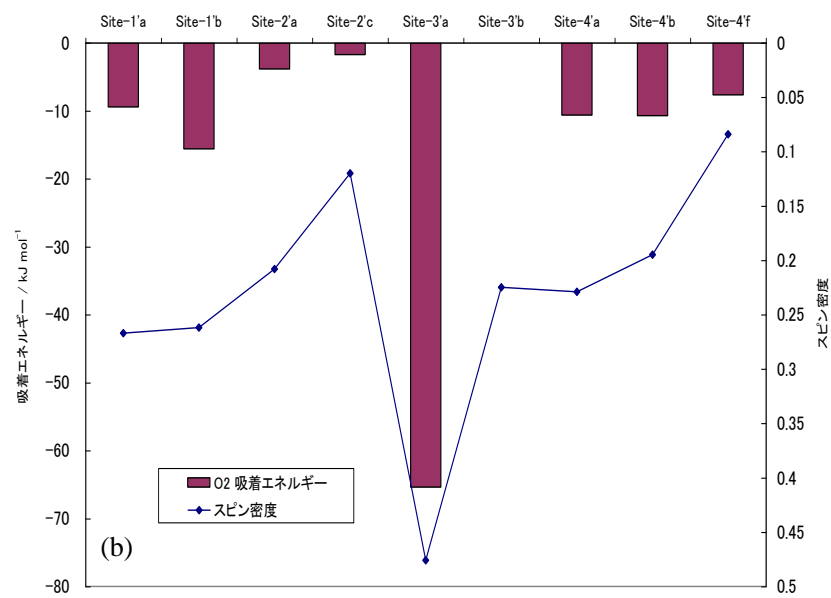
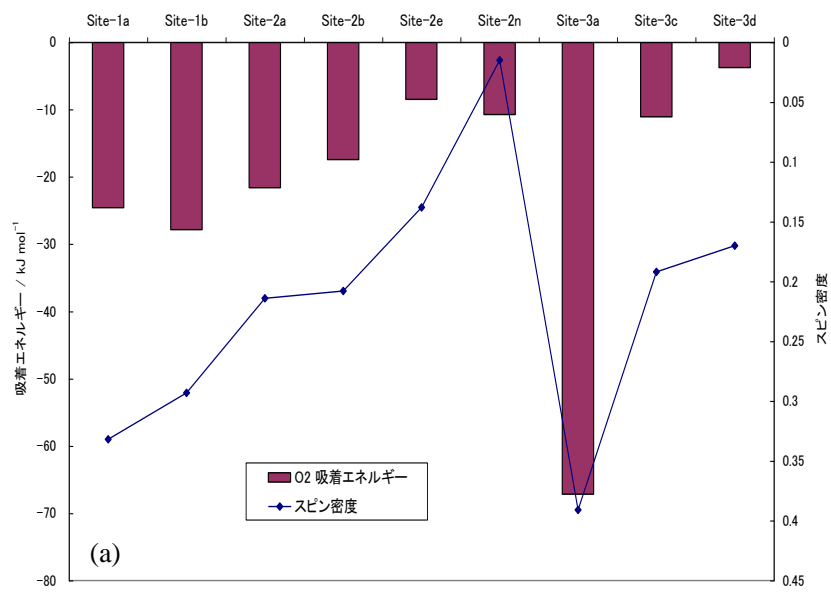


図 4-7. O₂ 吸着エネルギーと C—C 結合上のスピン密度の関係。
 a) C₂₃NH₁₂, b) C₄₁NH₁₆。

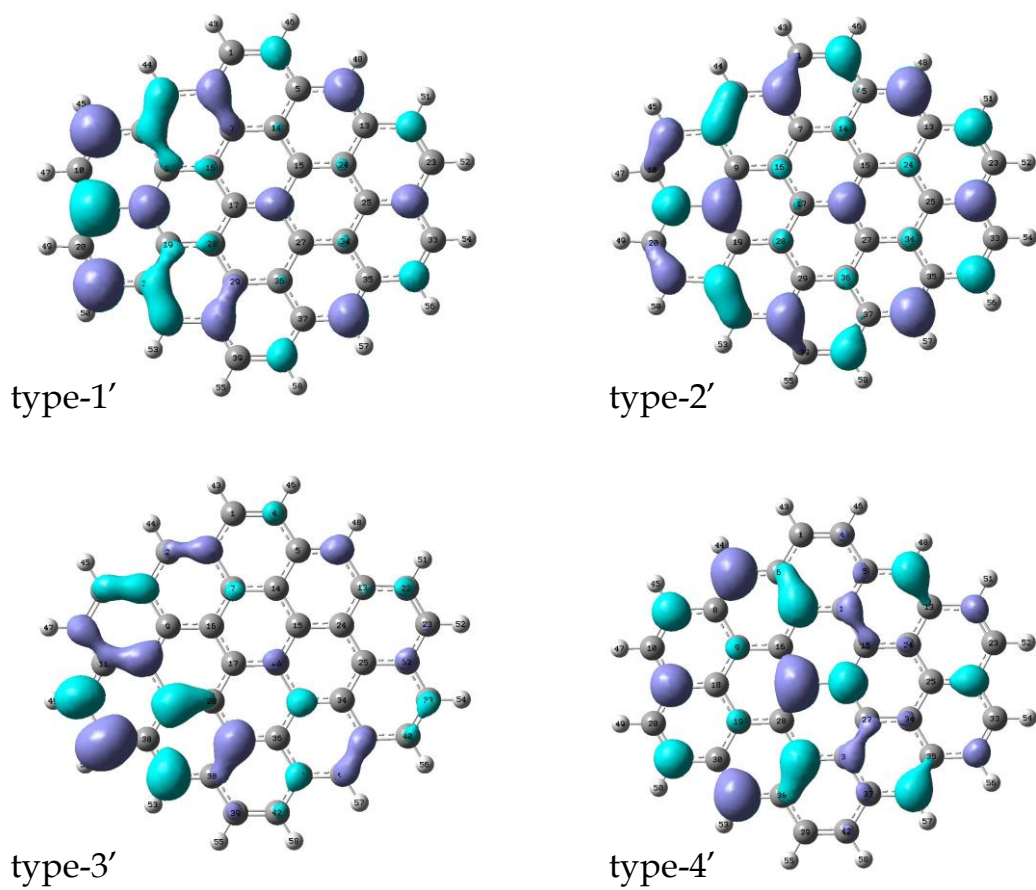


図 4-8. $C_{41}NH_{16}$ クラスターモデル type-1', -2', -3' および type-4' 上の SOMO の分布。

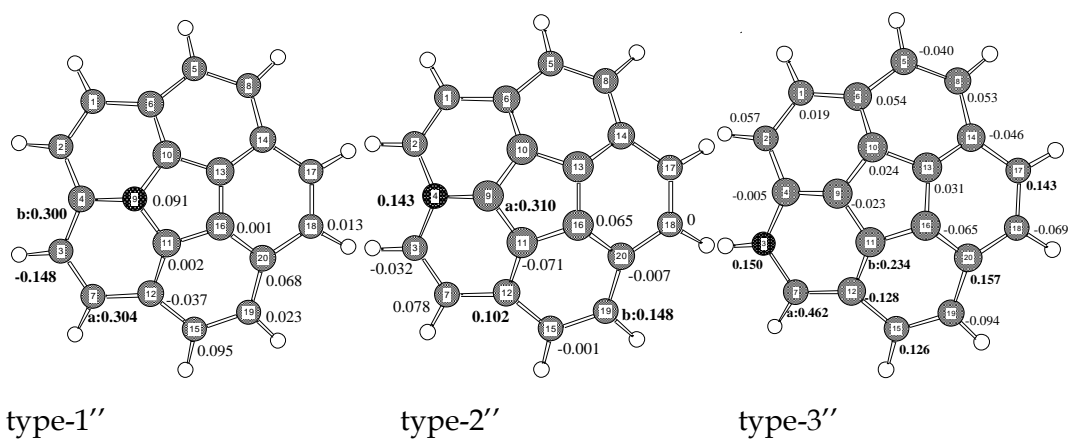


図 4-9. $C_{19}NH_{10}$ モデル 3 種。数値はスピン密度を示す。

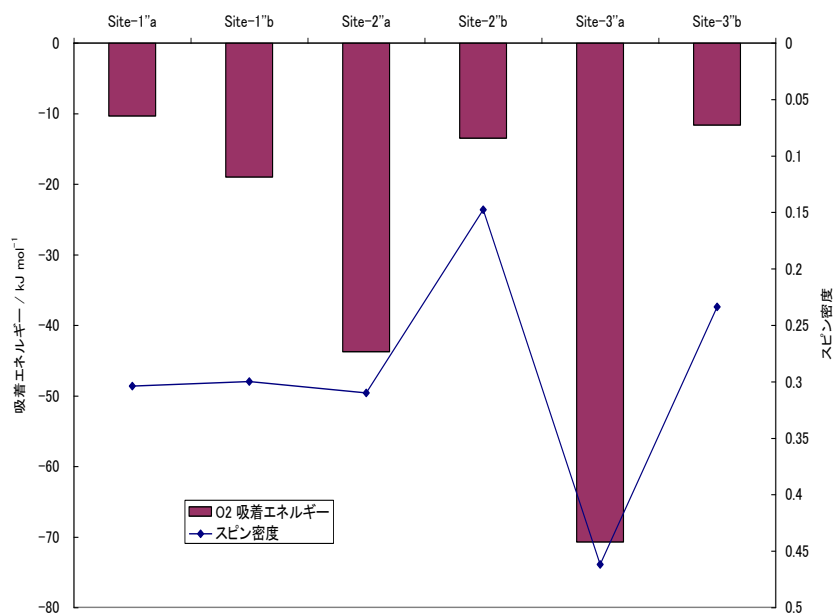


図 4-10. O_2 吸着エネルギーと $C_{19}NH_{10}$ 中 C—C 結合のスピン密度の関係。

表 4-3. 吸着種6種の吸着エネルギー [eV]

| 吸着種 | Site-3'a | Site-1'b | Pt ₁₀ ¹⁰ |
|------------------|----------|----------|--------------------------------|
| O ₂ | -0.68 | -0.16 | -1.58 |
| OOH | -2.03 | -1.09 | -2.55 |
| HOOH | -0.23 | -0.12 | -0.68 |
| O | -3.37 | -2.56 | -4.23 |
| OH | -3.22 | -2.28 | -3.56 |
| H ₂ O | -0.15 | -0.09 | -0.76 |

表 4-4. 平衡電極電位の比較 [V]

| 反応 | Site-3'a | Site-1'b | Pt ₁₀ ¹⁰ | U _{sol} ⁹ |
|--|----------|----------|--------------------------------|-------------------------------|
| O ₂ →OOH | 1.23 | 0.81 | 0.84 | -0.125 |
| OOH→OOH ₂ → O+H ₂ O | 1.58 | 1.65 | 0.70 | 0.09 ^a |
| OOH→HOOH | -0.29 | 0.54 | -0.36 | 1.51 |
| O→OH | 1.90 | 1.77 | 1.37 | 2.047 ^b |
| OH→H ₂ O | -0.26 | 0.62 | 0.02 | 2.813 |

^aOOH + 3H⁺ + 3e⁻ → 2H₂O (1.650 V) と O + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O (2.43 V)の2式から算出。

^bO + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O (2.43 V) と OH + H⁺ + e⁻ → H₂O (2.813 V)の2式から算出。

4-4 結論

Pt 電極の計算ではクラスターモデルに異原子を付加し、イオン化ポテンシャルを調節する IP 変化法を考案した。この方法ではクラスターモデルの電極電位を変化させ、反応エネルギーとの関係を調べる。局所的には、両者に線形関係があることが確認できた。電極電位が高電位から低電位になるにつれて反応エネルギーが吸熱的から発熱的へと変化し、その中間に反応エネルギーがゼロの点が存在する。この熱的中性での電極電位を平衡電極電位として採用する。この方法は、通常クラスターモデル計算で、還元素反応ごとの平衡電極電位を算出できるという意味で、簡便性に優れた方法である。一方、熱化学サイクルを用いた方法では、素反応の溶液中での標準電位の実験データを用いれば、酸化体と還元体の吸着エネルギーから、還元素反応ごとの平衡電極電位を見積もることができる。

図 4-11 は、Pt₅He₈X₂ モデルと Pt₁₀-C₆Y₆ モデルについて、IP 変化法で計算した 5 個の還元素反応の平衡電極電位を、熱化学サイクルから求めた Pt₁₀-C₆Y₆ モデルの平衡電極電位と比較したものである^{11,12}。IP 変化法で求めた 2 つのプロットは互いによく一致している。しかし熱化学サイクルから求めた値は第 2 素反応 (OOH → OOH₂ → O + H₂O) でずれが大きくなった。Pt 電極では、図 4-11 のプロット(a)でわかるように OOH → O + H₂O、O → OH の二つの反応は、平衡電極電位が 1.23 V 以上なので過電圧に寄与しない。また、OOH → HOOH については、平衡電極電位が 0 V 以下であり、進行するには大きな過電圧が必要であり、実際にはほとんど起こらないと考えられる。OOH → O + H₂O の還元電位が吸着エネルギーから求めた値¹⁰(図 4-11 のプロット(c))では低電位となっているのは、熱化学サイクル法において O の吸着エネルギーが過小評価されたこと、あるいは、IP 変化法において、生成する H₂O の水素結合を過大評価した可能性が考えられる。

窒素置換炭素電極のクラスターモデルである C₄₁NH₁₆ 上の 2 つのサイトについて、IP 変化法と熱化学サイクルから見積もった素反応ごとの平衡電極電位を図 4-12 に示す。IP 変化法は、クラスターの下部 3.35 Å (グラファイトの層間距離)の位置に C₆Y₆ を置いて実施したものである¹²。金属電極に比べて窒素置換炭素電極ではサイトごとの不均一性が大きく、スピンドensityが異なるという特徴がある。酸素還元反応は酸素の吸着により開始されるが、酸素は基底状態で 3 重項の分子であるので、高いスピンドensityのサイトは吸着を安定化すると考えられる。実際に計算した結果、スピンドensityが高いほど O₂ 吸着エネルギーが大きくなる傾向があった。O₂ 吸着エネルギーが大きい 2 種のサイトについて、熱化学サイクルから見積もった平衡電極電位を見ると、Pt 電極と類似したパターンをもつことが示された。図 4-12 のプロット(a)と(b)を見ると、Pt 電極同様、OOH → O + H₂O、O → OH の二つの反応は過電圧に寄与しないと思われる。OOH → HOOH については、site-3'a(図 4-12 のプロット(a))と site-1'b(図 4-12 のプロット(b))のいずれも平衡電極電位が 1.23 V よりも負で過電圧が大きくて進行しないと思われるが、相対的には弱く吸着する site-1'b ではより起こりやすいという、サイト間の差が見られた。炭素電極の実用化のためには、この不均一性をどのように制御するかが、重要な課題の 1 つになると思われる。

また、窒素置換炭素電極について IP を調節する方法で算出した平衡電極電位¹²(図 4-12 のプロット(c))と図 4-12 のプロット(a)を比べると、算出方法が違っても求められた平衡電極電位はあまり差がないことがわかった。Pt 電極ではいくつかの素反応で、方法によって大きく異なる値が得られたのと対照的である。

実際の電極反応では反応物質の吸着、電子授受、結合変化、表面拡散、生成物の脱離などの過程を

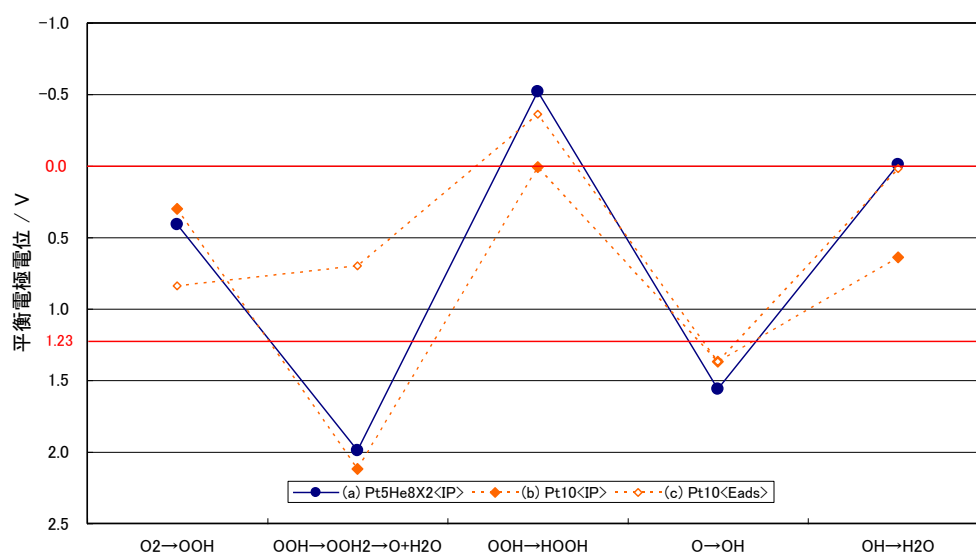


図 4-11. 異なるモデル、異なる方法で算出した Pt 電極における 5 個の ORR 素反応の平衡電極電位の比較。(a) IP 変化法により算出した Pt₅He₈X₂ クラスターの電極電位。(b) IP 変化法により算出した Pt₁₀-C₆Y₆ クラスターの電極電位、および (c) 熱化学サイクル法より算出した Pt₁₀-C₆Y₆ クラスターの電極電位¹²。

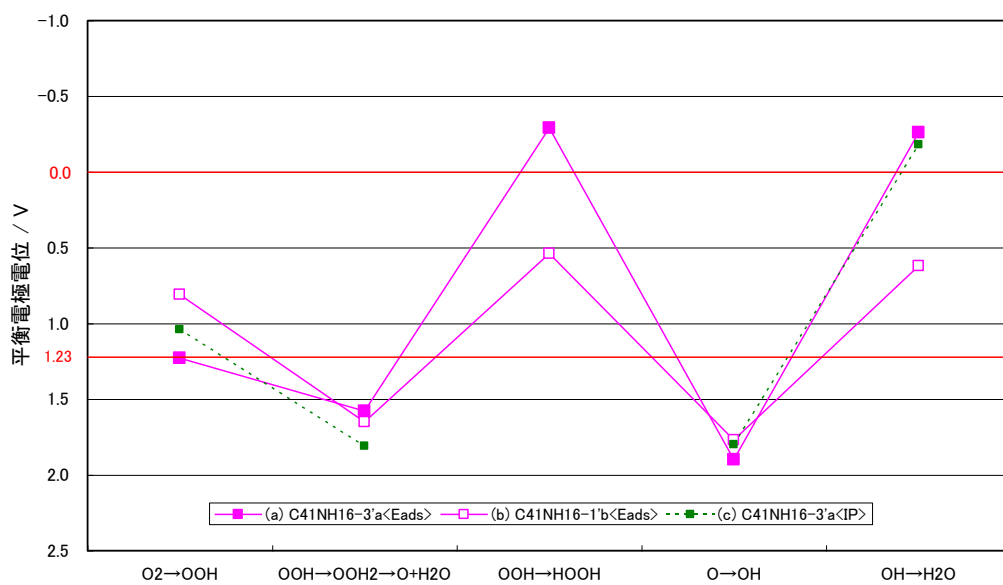


図 4-12. 異なるサイト、異なる方法で算出した $C_{41}NH_{16}$ 電極における 5 個の ORR 素反応の平衡電極電位の比較。(a) 熱化学サイクル法より算出した site-3'a サイトでの電極電位。(b) 熱化学サイクル法より算出した site-1'b サイトでの電極電位。(c) IP 変化法により算出した site-3'a サイトでの電極電位¹²。

経て進行する。吸着・脱離速度、電子授受の速さ、表面拡散の速さ、溶液中の拡散の速さなどが過電圧に影響を与えるので電極性能の検討課題は多いが、電極触媒としての材料の素質を判断する方法として、平衡電極電位の理論計算による算出は有効だと思われる。

燃料電池の電極反応に関する他の研究結果と比較すると、まず PEFC (固体高分子形燃料電池) の Pt 電極上で起こる化学反応である水素分子の解離吸着と酸化、および酸素分子の 4 電子あるいは 2 電子還元計算化学は、A.B. Anderson により 1995 年頃から報告されてきた。初期の研究では、半経験 MO 法と小さなクラスターモデルが用いられた。A.B. Anderson のグループは多くのクラスターモデル計算を報告しているが、2008 年に DFT と修正 Poisson-Boltzmann 理論を組み合わせた一般的な理論を発表し、専用プログラムを開発した。この新たな手法により、スラブ (slab) モデルで電極を模し、酸化還元電位その他、Pt(111) 上の電気二重層に関するゼロ電荷ポテンシャル (Potential of Zero Charge) の問題と、固液界面にある水分子による ORR 活性サイトの被毒の問題を扱った^{2,13}。反応物の表面被覆率の影響も調べている。一方、電極に吸着した化学種の還元電位を見積もる簡便な方法として、この章でも用いた熱化学サイクルを用いる方法があるが (Anderson らは Linear Gibbs Energy Relationship と呼んでいる)、彼らの 2010 年の論文では、この方法を修正 Poisson-Boltzmann 理論と溶媒効果の分極性連続体モデルを組み合わせることにより改善する方法を、提案している¹⁴。その後の研究により、酸素還元反応の標準電位は 1.23 V であるが、取り出せる電位差が 0.9 V に減少してしまうのは、生成する OOH 種が分解するときの発熱反応に原因があると推測している。また、詳細な ORR 反応機構は実験的に証明されてはいないが、Pt 上の ORR は第 1 段階である $O_2(\text{ads}) \rightarrow \text{OOH}(\text{ads})$ の還元反応が律速段階だということは共通の認識であり、注目される反応である。その平衡電極電位の値は電極表面上に共吸着している H_2O 分子存在下、slab モデルを用いた DFT 計算では約 0.4 V と報告している¹⁵。ただし、電極表面上に吸着している H_2O の被覆率によって、被覆率 0 のときの 0.24 から 0.44 V の範囲で変化したとしている。本研究の計算値 0.21 ~ 0.41 V と比較的よく一致している。次に過電圧の原因となる可能性がある $\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応の平衡電極電位は、表面 OH の被覆率によって 0.59 ~ 0.63 V の範囲で変化したとしている。本研究の計算値は計算法によって大きく異なったため比較が難しいが、-0.01 ~ 0.64 V と算出された。我々のその後の研究において、 $\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応は共吸着している OH 種の影響を強く受けることがわかっている。共吸着 OH 種が存在すると OH 種の吸着エネルギーが低下するため、平衡電位は高電位側にシフトする。

Nørskov らも多くの論文を発表しているが、2008 年の論文では、酸素還元反応中に Pt、Ag、Ni の (111) 面上に生成する吸着種構造が、電位と pH に依存して変化することを調べ、それをプルベダイアグラム (Pourbaix diagram) の形で纏めている。ORR 反応を促進し、また金属の溶出問題に関しても理想的な性質を持つのは、やはり Pt であった。吸着 O 種や OH 種の被覆率は与えられた電位では pH に依存しないが、金属の溶出ポテンシャルは依存する。このことから、Ag の溶出ポテンシャルと ORR ポテンシャルは pH=0 ではほぼ同じ値であるが、pH が大きくなると、ORR ポテンシャルは変わらず Ag が安定になるので、Ag 電極もアルカリ型燃料電池では使用できることを説明している¹⁶。

国内では、Ikeshoji らの物理グループによる研究がある。Otani らは、STATE プログラムに Effective Screening Medium 法を組み込んだ、電極界面バージョンを使用して、第一原理分子動力学法計算により Pt- H_2O 界面のダイナミクスを報告している。溶媒分子を計算対象に取り入れ、実際の電極表面の様子を原

子レベルで再現している。Pt 表面が中性から負電位になると、吸着水分子の配向が、O 原子配位から H 原子配位に変わる。さらにバイアスが印加されると疎水性の二重層が形成されることを報告している¹⁷。

いずれも平面波 DFT によって比較的に数多くの原子について計算しているが、そのスラブモデルの切り取り方は異なり、反応分子の表面被覆率を考慮したいときは金属表面を広く切り取り、溶液側の電気二重層の水分子の様子を詳しく描きたいときは金属表面を狭く切り取るなどしている。この章における計算はクラスターモデルなので、計算能力に合わせて対象原子数が限られた中での計算であった。他の細かい反応条件に左右されない評価の仕方でも単純に電極反応を評価していると言える。

従来、酸素分子がまず還元される $O_2(ads) \rightarrow OOH(ads)$ 反応が ORR の第 1 段階とされているが、それは Pt(111) のようにほぼ平面状の Pt クラスターで算出されたものであり、graphene に Pt_{13} 粒子が付着したモデルでは、酸素分子が di- σ 型に吸着した場合、 $O_2(ads) \rightarrow O(ads) + O(ads)$ のように酸素分子の解離反応が第 1 段階で起こるとする報告もある¹⁸。また溶媒効果や電気二重層を設定して平衡電極電位を計算すると、考慮しないときより数値が近くなるという結果もあるが¹³、全ての素反応の平衡電極電位が実験値とほぼ一致するという計算例は報告されていない。同一サイトで逐次反応が進行するので、反応中も変化する電位や表面共吸着種の影響が反応速度に与える影響が大きいことによると思われる。

窒素置換炭素電極については、寺倉グループの一連の研究がある。池田らは、Car-Parrinello 分子動力学法で、窒素置換グラフェンへの O_2 分子の吸着サイトを計算した⁴。周期境界条件を課した層状構造のモデルなので、我々の計算と O_2 分子の接近する方向が異なる。窒素置換炭素電極は graphene 層構造を持ち、edge の反応性が重要視されることから、層に対して直角方向から反応物が吸着する計算モデルを用いている。最も活性化エネルギーの小さい経路として報告しているのは、我々の計算での図 4-6 の type-2' の N 原子置換位置の隣の C 原子 (C-H 結合有り) における反応である。この位置はスピン密度が小さいので、適した吸着サイトでは無かった。ただし O_2 分子の吸着方向が、この章で述べた計算では窒素置換グラフェンモデルの上方から、池田らの計算は側面からと異なっている。計算方法も、クラスターモデルと周期モデルの違い、基底関数は Gauss 関数と平面波という違いがある。彼らの第 2 報では、N と B 原子と共ドーピングすることにより、 O_2 吸着のエネルギー障壁と ORR の自由エネルギー障壁の両方を下げる効果があると報告している⁵。また最新の論文では、窒素置換グラフェンエッジのモデルをいくつか作成して調べた結果、酸素還元サイトとして有効であることを述べている¹⁹。窒素が置換している位置によって反応過程が異なり、グラフアイト型 N の場合は 4 電子還元が主反応として起こるが、ピリジン型 N の場合は N が水素結合する役割を担い、2 電子還元により H_2O 2 分子を生じる。ただしピリジン水素の近傍にカルボニル基が存在すると、2 電子還元により過酸化水素を生成する反応が進行することを示した。窒素置換炭素材料の電子供与性と電子吸引性のバランスが、ORR 触媒活性を得るために重要な要素であると結論している。

反応機構としては、Pt 電極と同様、 $O_2(ads)$ の還元反応が最初の素反応であるとされる。層に対して垂直方向に O_2 が接近した場合、end-on で N 隣接炭素に吸着し、 $O_2(ads) \rightarrow OOH(ads)$ が最初に起こり、層に対して平行に O_2 が接近した場合 side-on で吸着し、 $O_2(ads) \rightarrow O(ads) + OH(ads)$ がまず起こるとする報告もある¹⁸。本研究のクラスターモデルでは、サイズが小さいため各サイトの性質が異なってしまうという欠点がある。slab モデルは周辺部の影響が無いので一般的には優れているが、単位格子のサイズが小さいと隣接セルにある同じ分子の影響が現れるという欠点も存在する。また、単位格子が電荷を持つ場合には、反対符号の

一様電子密度をかぶせて単位格子を中性にするなどの特別の方法が必要である。また、連続体モデルによる溶媒効果の方法を併用することが望ましいが、そのような計算例は少ない。特に分子動力学計算では、溶媒効果は実際の分子を多数、ランダムに置くことによって考慮されている。slab モデルによるシミュレーションの結果によると、N 原子に隣接した C 原子に O₂ が吸着し、4 電子還元反応で H₂O が生じるとしている。その活性サイトは本研究とは異なるが、N 原子に隣接している点では一致した。edge サイトの π 電子の供与性と吸引性のバランスが触媒としての性質を決めるとしているため、N 原子置換による電子密度の変化が活性を左右することは確かである。興味深い新たな報告としては、pyridinic N (>NH :edge に置換 N 原子があり、H が結合している)があると、その N 原子上に O₂ が水素結合して還元反応が進行するという反応機構の提案がある¹⁸。この反応が進行するには近傍に NH サイトが2つ必要であり、 $O_2 + 2NH + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O + 2N + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + 2NH$ のように変化する。NH の H を利用して2電子還元で H₂O 2分子が生成し、さらに2電子を消費して NH に戻るといった反応経路である。また、実際の炭素電極には合成したときから無視できない量の O 原子が含まれる。予め窒素置換炭素材料にカルボニル O (C=O) や水酸基 (-OH) が存在する条件での ORR シミュレーションでは、H⁺ と e⁻ によって OH が生じ、吸着していない O₂ と反応して H₂O₂ が生成しやすいとしている。本研究同様、多くの研究で H₂O₂ 生成反応は優勢ではないとしているが、ここに副反応としての反応機構が示されている。この電極材料は不均一であることから多重反応経路による ORR 触媒作用が見込める反面、N 原子の置換位置 edge の構造など物理的な制御も重要な要素となる。加えて溶媒や吸着種の影響、電位の影響を加味すると、電極の実用化に向けたシミュレーションには様々な環境条件を設定できる、大きな規模の計算が必要になることは否めない。本研究は Gauss 基底によるクラスターモデル計算であり、引用した最近の研究は、平面波基底を用いた第一原理分子動力学の計算である。計算モデルや計算方法が全く異なるので、有効な反応サイトの選定についても差違がある。これらの問題は、今後の研究により、モデルに起因するのか、計算方法の特性なのか判明していくと思われる。

炭素電極は、そのグラフェン平面内に分布する π 電子の性質が特徴的である。活性サイトがグラフェンの面内ではなく、端に集中していることを考えると、グラファイト数層の重なりが計算できるスラブモデルの方が吸着分子の構造を調べる目的には優れているかもしれない。この章で述べたクラスターモデルの計算では、IP 変化法と熱化学サイクル法で ORR 素反応の電極電位はよく一致したが、当然モデルを変えたときには値がある程度変化すると考えられる。もっと大きなモデルで溶媒和も考慮した計算を行うことが、電極材料の評価法の実用化には必要であろう。

第 4 章の参考文献

- (1) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 17886.
- (2) Jinnouchi, R.; Anderson, A.B. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 245417.
- (3) McCreery, R. L. *Chem. Rev.* **108**, 2646 (2008).
- (4) Ikeda, T.; Boero, M.; Huang, S.; Terakura, K.; Oshima, M.; Ozaki, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14706
- (5) Ikeda, T.; Boero, M.; Huang, S.; Terakura, K.; Oshima, M.; Ozaki, J.; Miyata, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8933.
- (6) Sidik, R. et al *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1787 (2006); Vayer, E. et al *J. Phys. Chem C* **2007**, *111*, 9330.
- (7) Bockris, J.O'M.; Kahn, S.U.M. *Surface Electrochemistry*, Plenum, New York, **1993**, p. 493.
- (8) Frisch, M. J. et a Gaussian 03, Revision B.03, Frisch, M. J. et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- (9) Wang, Y.; Balbuena, P.B. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 935.
- (10) *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, ed. by Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. Marcel Dekker, Inc., New York, **1985**.
- (11) Kobayashi, H., et al, 106th CATSJ Meeting Abstract: No.1B10 (2010).
- (12) Kobayashi, H., et al, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010).
- (13) Jinnouti R.; Anderson, A.B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8747.
- (14) Anderson, A.B.; Uddin, J.; Jinnouchi, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14946.
- (15) Anderson, A.B.; Tian, F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4076.
- (16) Hansen, H.A.; Rossmeisl, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3722.
- (17) Otani, M.; Hamada, I.; Sugino, O.; Morikawa, Y.; Okamoto, Y.; Ikeshoji, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3609.
- (18) Lim, D-H.; Wilcox, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3653.
- (19) Ikeda, T.; Hou, Z.; Chai, G.; Terakura, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17616.

第5章 不飽和有機ケイ素化合物の化学

5-1 緒言

ケイ素-炭素間に二重結合 ($\text{Si}=\text{C}$) を持つ不飽和ケイ素化合物シレン (silene) は、炭素の不飽和化合物であるアルケンと比較すると反応性が非常に高く、興味深い挙動を示すことが知られている。最近、特にこのような不飽和ケイ素活性種の化学が注目されており、その合成および種々の有機化合物との反応が活発に研究され、関連する論文が数多く発表されている。シレンは反応性が高いため、アルケンと異なり、ケイ素および炭素上に立体的に嵩高い置換基を導入しない限り、安定な化合物として単離することはできない。嵩高い置換基をもたないシレンは、二量化あるいは反応系内に存在する基質と反応し、飽和有機ケイ素化合物に変換される。

シレン類の合成法は、これまで簡便な方法は知られていなかった。しかし現在では、アシルポリシラン (acylpolysilane) を出発原料とする方法がよく利用されている。すなわち、アシルポリシラン類は光反応¹、熱反応^{2,3} および Peterson 型反応⁴ により容易にシレン類を生成する。熱反応は特に操作が簡単で、加熱するだけでアシルポリシランのケイ素上のシリル基がカルボニル酸素上に転位し、シレンを生成する。従って、熱反応を種々の基質の存在下で行うことによりシレンの反応性を実験的に究明することが可能となる。しかし、シレンとアルケン、アルキン、ジエンなどの不飽和炭素化合物との環化反応の系統的な研究はこれまで行われていない。

Woodward-Hoffmann 則に従うと、炭素化合物、例えばエチレンは[2+2]の環化反応は熱的に禁制であるが、ジエン類との[2+4]の環化反応は許容である。しかし、ケイ素化合物であるシレンは、熱による[2+2]の環化も、[2+4]の環化反応も容易に進行し、相当する環状化合物を生成する。一方、環状化合物の開環反応では、例えばシクロブテンの熱による開環は同旋的プロセスで起こり、ブタジエンを与えることが理論的に示されている。シラシクロブテン (silacyclobutene) も容易に熱的に開環するが、その機構は現在のところ明らかではない。このような炭素化学とケイ素化学の、相違点あるいは類似点を明らかにするには理論的な取り扱いが必要である。現在まで、シレンを含む反応の実験的、理論的研究は限られており、特にこれらの反応に関する系統的な量子化学的計算に基づいた研究結果は殆ど報告されていないのが現状である。また、シレンから生成物へのルートならびに生成物の熱反応による二次生成物への、理論計算を基礎にした生成機構に関する研究についても報告例は少ない。

本研究はアシルポリシラン類の熱異性化により生成するシレン類とケテン、ジエン類との反応を行い、シレン類の反応性ならびに環化生成物の熱的挙動を実験的、理論的取り扱いにより明らかにし、これらの反応の機構を解明することを目的として行った。シレンの $\text{Si}=\text{C}$ 二重結合は色々な化合物と反応して付加生成物を与えるが、Si が正、C が負に分極しているため、電気陰性度の大きい原子が優先的にケイ素に結合するという特徴がある。また親ジエン体としても知られており、ブタジエンと反応して[2+4]環化付加物を生じる。この章では前者の例としてジフェニルケテン (diphenylketene) との[2+2]環化付加反応、後者の例として 2,3-ジメチルブタジエン (dimethylbutadiene) との[2+4]環化付加反応を取り上げ、理論計算によって反応機構の解明を試みる。反応性が高い $\text{Si}=\text{C}$ 二重結合を立体的に保護するために嵩高い置換基を導入するが、 $\text{Si}=\text{C}$ 二重結合を形成する炭素原子に結合する置換基として *t*-ブチル (*tert*-butyl)、アダマンチル (adamantyl) およびメシチル (mesityl) 基を用い、これら置換基による反応性の違いも検討する。

5 - 2 アシルポリシランの熱反応から生成するシレンとジフェニルケテンとの反応

シレンとカルボニル化合物の反応については詳細に研究されており、中間体として Si-O 結合を含む環状四員環化合物シロキセタン(siloxetane)が生成すると考えられている⁵。実際、比較的安定なシレンとエノール化しないカルボニル化合物との反応では、シレンの Si=C 二重結合とカルボニル基の C=O 二重結合との[2+2]環化付加から生じるシロキセタンが単離されている^{5a}。また、いくつかの反応ではシロキセタンのほかに[2+4]環化付加物の生成も観察されている^{1c,3a}。

石川らがピバロイルおよびアダマントイルトリス(トリメチルシリル)シラン (pivaloyl-, adamantoyltris(trimethylsilyl)silane)とアセトンの熱反応を行い、2種類の生成物、シリル エノール エーテル(silyl enol ether)とシロキシメチルシクロプロパン(siloxymethylcyclopropane)誘導体を単離した。また、これらの生成物が、シレンとアセトンの環化付加から生じるシロキセタンの異性化により生成することを明らかにした。すなわち、シリル エノール エーテルはシロキセタンの炭素上のシロキシ基の環内ケイ素上への 1,2-シフトにより、また、シロキシメチルシクロプロパンは炭素上のシロキシ基の環内ケイ素上への 1,2-シフトにより生成したカルベン(carbene)が、隣接炭素上のメチル基の C-H 結合に挿入することにより生成することを明らかにした^{3a}。しかし、アシルポリシランのカルボニル上の置換基が *t*-ブチルあるいはアダマンチル以外の置換基をもつ化合物、例えば、アセチル、ベンゾイル、メシトイル置換ポリシランとアセトンとの反応では全く異なった生成物を与えることも報告されている^{3a}。

ここではアシルポリシランから熱反応により生成するシレンとカルボニル化合物との反応に関する研究の一環として、ピバロイル-、アダマントイル-、およびメシトイルトリス(トリメチルシリル)シランとジフェニルケテンとの熱反応を行い、実験および理論計算から得られた結果を報告する。これらの反応では、アシルポリシラン類の熱異性化により生成したシレンと、ジフェニルケテンのカルボニル基との形式的な[2+2]環化付加が起こり、シロキセタンが生成する。生成したシロキセタンは一連の異性化により四員環最終生成物、シラシクロブテン誘導体に変換されることを実験的に証明した。さらに、これらの反応についてのコンピュータシミュレーション解析を行い、初めてシレンとケテンとの反応の機構を明らかにした。

現在までシレンとケテンとの反応に関しては、アダマントイルおよびピバロイルトリス(トリメチルシリル)シランから光化学的に生成したシレンとトリメチルシリルケテン(trimethylsilylketene)の反応が Brook と Baumegger によって報告されているに過ぎない⁶。これらの反応では、シレンの sp²-Si 原子がケテンの末端炭素に結合して生成する中間体を経て非環状のアシルシランが得られると報告されている。

5 - 2 - 1 ピバロイルおよびアダマントイルトリス(トリメチルシリル)シランとジフェニルケテンとの反応

出発原料として用いたピバロイル-およびアダマントイルトリス(トリメチルシリル)シラン (**1** および **2**)は Brook らにより報告された方法により合成した²。封管中、ピバロイルトリス(トリメチルシリル)シラン (**1**)を 1.2 当量のジフェニルケテンの存在下、140°Cの温度で、24 時間加熱すると、2-*tert*-ブチル-1,1-ジメチル-3-[メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル]-4,4-ジフェニル-1-シラシクロブト-2-エン (2-*tert*-butyl-1,1-dimethyl-3-[methyl-bis(trimethylsiloxy)silyl]-4,4-diphenyl-1-silacyclobut-2-ene) (**6**)が 44%の収率で単離された(スキーム 5-1)。さらにこの反応では、50%の未反応の出発原料 **1** が回収された。生成物 **6** の構造は

質量分析、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si NMR スペクトル分析により、また、X-線結晶解析により確認した。X-線結晶解析から明らかのように生成物 **6** はシラシクロブテニル環を持つことがわかる。化合物 **6** の ORTEP 図を 図 5-1 に示す。

化合物 **6** の ^{13}C NMR スペクトルは -0.42, 1.92, 2.38 ppm に3本のシグナルを示し、これらはそれぞれ Me_2Si (Me=メチル)、 Me_3SiO および MeSi の C 原子に帰属される。また、30.82、36.27、52.64 ppm のシグナルは *t*-ブチル炭素と四員環の sp^3 混成炭素によるものである。フェニル基炭素による4本のシグナルと、シラシクロブテン環のオレフィン炭素のシグナルはおおの 124.00, 127.45, 128.39, 144.85 ppm および 158.14 と 179.54 ppm に現れる。 ^{29}Si NMR スペクトルでは -42.2、6.6、16.9 ppm に3本のシグナルを示すが、これらは MeSi 、 Me_2Si および Me_3SiO のケイ素原子によるものである。

アダマンチルトリス(トリメチルシリル)シラン (**2**)とジフェニルケテンを上と同じ反応条件下で、24 時間熱反応を行ったところ、化合物 **6** に類似した生成物 2-アダマンチル-1,1-ジメチル-3-[メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル]-4,4-ジフェニル-1-シラシクロブタ-3-エン (2-adamantoyl-1,1-dimethyl-3-[methylbis(trimethylsiloxy)silyl]-4,4-diphenyl-1-silacyclobut-3-ene) (**7**)が収率 50%で単離された。またこの反応では、出発原料**2**の40%が未反応で回収された。生成物**7**の構造は質量分析、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si NMR スペクトル分析ならびに元素分析により確認した。化合物**7**の ^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si NMR スペクトルは、当然期待されるように、化合物**6**のそれらと非常に類似した値を示した。例えば、化合物**7**の ^{29}Si NMR スペクトルは、-42.4、6.5、17.2 ppm におおの MeSi 、 Me_3Si 、 Me_3SiO に基づくシグナルを示すが、化合物**6**の相当するシグナルは-42.2、6.6、16.9 ppm であり良好な一致を示した。

化合物**1**または**2**の光反応によって生成したシレンとトリメチルシリルケテンの反応では、シレンの sp^2 -混成のケイ素原子とシリルケテンの末端炭素原子の結合によって、環状構造ではないアシルシラン付加物を生じることが報告されている⁶。しかしながらジフェニルケテンとの反応では環状化合物**6**および**7**のような、Brook と Baumegeger の報告した化合物とは全く異なる生成物を与えた。**6**および**7**の生成は、**1**および**2**の熱反応によって生成したシレン**4**および**5**とジフェニルケテンとの反応を考えると、最も合理的に説明することができる。これらの反応では、おそらくシレンがジフェニルケテンの $\text{C}=\text{O}$ 二重結合に[2+2]環化付加してシロキセタンを生じ、これが環収縮反応を起こしてシラシクロプロパン (silacyclopropane) 中間体 (**A1**, **A2**) になると思われる。しかし**1**および**2**とジフェニルケテンの反応を様々な条件下で行ったが、反応混合物中にシロキセタン誘導体は検出されなかった。トリメチルシリル基からシラシクロプロパン **A1**, **A2** 内の環内ケイ素原子への 1,2-メチルシフトによって、2種のジシクロブタン (dicyclobutane) 中間体 (**B1** および **B2**) が生成する。最終的に **B1**, **B2** の骨格の再配置によってそれぞれから**6**および**7**が生成する(スキーム 5-1)。シレンとジフェニルケテンとの反応の最初の間体であるシロキセタン誘導体を捕捉するために、捕捉剤を用いていろいろな条件の下で反応を行ったが、残念ながらシロキセタン誘導体を捕捉したり、あるいはその存在を確認することには成功しなかった。

アシルポリシランのカルボニル炭素上の置換基を *t*-ブチル基あるいはアダマンチル基のようなアルキル基からアリール基、例えば、メシチル基に変えると、驚いたことにアシルシラン **1** および **2** とジフェニルケテンとの反応から生じる化合物**6**および**7**とは異なるタイプの生成物を与えた。すなわち、メシチルトリス(トリメチルシリル)シラン (**3**)とジフェニルケテンを密閉封管中、160°Cで24時間加熱すると、*cis*-3-ジフェニル-メチレン-4-メシチル-2-トリメチルシロキシ-2,4-ビス(トリメチルシリル)-2-シロキセタン (*cis*-3-diphenylmethylene-4-mesityl-2-

trimethylsiloxy-2,4-bis(trimethyl-silyl)-2-siloxetane) (**8**)が 16%の収率で得られた。この反応条件下では 76%の出発物質 **3** が回収された (スキーム 5-2)。化合物 **8** の異性体である *trans*-2-シロキセタンは反応混合物中に全く検出されなかった。アシルポリシラン **3** とジフェニルケテンをより高温 (160°C) で処理すると、収率がより高くなり、44%の収率でシロキセタン **8** が得られた。この反応条件下でも、なお 17%の出発物質 **3** が回収された。さらに高温 (200°C) で処理すると、予想通り一旦生成したシロキセタン **8** がシラノン (silanone) とプロパジエン (propadiene) に開裂して生じる 1-メチル-2,2-ジフェニル- 1-トリメチルシリルプロパジエン (1-mesityl-2,2-diphenyl-1-trimethylsilylpropadiene) (**9**)が収率 43%で得られた。また、高分解能質量スペクトル分析により、トリメチルシロキシ (トリメチルシリル) シラノン (trimethylsiloxy (trimethylsilyl) silanone) の三量化から生じる環状三量体も反応混合物中に検出することができた。

生成物 **8** の構造については、質量分析、¹H、¹³C、²⁹Si NMR スペクトル分析により、また、置換基の位置および立体化学は ¹H-²⁹Si COSY NMR 分光分析、NOE-FID 差スペクトルにより確認した。

8 の構造を確定するために異なる溶媒で調製した結晶について X 線結晶構造解析を行ったが、この化合物の構造を決定することはできなかった。従って、質量分析、¹H、¹³C、²⁹Si NMR スペクトル分析ならびに元素分析によりその構造を決定した。**8** の ¹H NMR スペクトルは 3 種類のトリメチルシリルプロトン、メチル基上の不等価な 3 種のメチルプロトン、芳香環のプロトンに帰属されるシグナルを示し、構造 **8** を支持する結果を与えた。¹³C NMR スペクトルは -1.46、-0.94、1.10 ppm にトリメチルシリル炭素に帰属されるシグナル、さらに 20.45、21.72、23.65 ppm に、メチル基上のメチル炭素のシグナル、96.68 ppm に酸素原子に結合した炭素のシグナル、およびフェニル環炭素、メチル環炭素およびオレフィン炭素に帰属される 14 本のシグナルを示した。¹H-²⁹Si COSY NMR は、-0.16 ppm のトリメチルシロキシプロトンが 11.8 ppm のケイ素原子とカップリングし、一方、-0.07 ppm のトリメチルシリルプロトンは -19.1 と 2.6 ppm の環内ケイ素およびトリメチルシリルケイ素の二つのケイ素原子とカップリングしていることを示した。同様に 0.16 ppm の環内炭素上のトリメチルシリルプロトンは、2.4 ppm のケイ素原子とのカップリングを示した。これらの結果は **8** がスキーム 5-2 で示したような立体構造であることを支持している。

さらに NOE-FID 差スペクトルを 300 MHz の条件下で測定し、**8** の置換基の立体的配置を確認した。すなわち、環内ケイ素上のトリメチルシロキシプロトン由来の -0.16 ppm のシグナルを照射すると、-0.07 ppm の環内ケイ素原子上のトリメチルシリルプロトン、ならびに 2.11 および 2.28 ppm のメチル基上の二つのメチルプロトンおよび芳香環プロトンに強い増幅が観測された。-0.07 ppm の環内ケイ素原子上のトリメチルシリルプロトンのシグナルを照射すると、-0.16 と 0.16 ppm のトリメチルシロキシとトリメチルシリルプロトンのシグナル、およびフェニル環プロトンの正の NOE が観察された。0.16 ppm の環炭素上のトリメチルシリルプロトンを照射すると、フェニルプロトンおよび -0.07 ppm の環内ケイ素上のトリメチルシリルプロトン、さらに 2.11、2.28 ppm のメチル基の二つの異なるメチルプロトン由来のシグナルが増幅した。2.28 ppm のメチル基上のメチルプロトンを飽和させると、メチル環のプロトンに加えて環内ケイ素原子上のトリメチルシロキシプロトンと環内炭素上のトリメチルシリルプロトンのシグナルの増幅が観察された。

化合物 **8** の生成は、**A₃** の環内炭素上のトリメチルシロキシグループから、トリメチルシリル基がトリメチルシロキシ基の結合している環内の炭素原子上へ立体特異的に 1,2-シフトし、同時に環が三員環から四員環へ拡

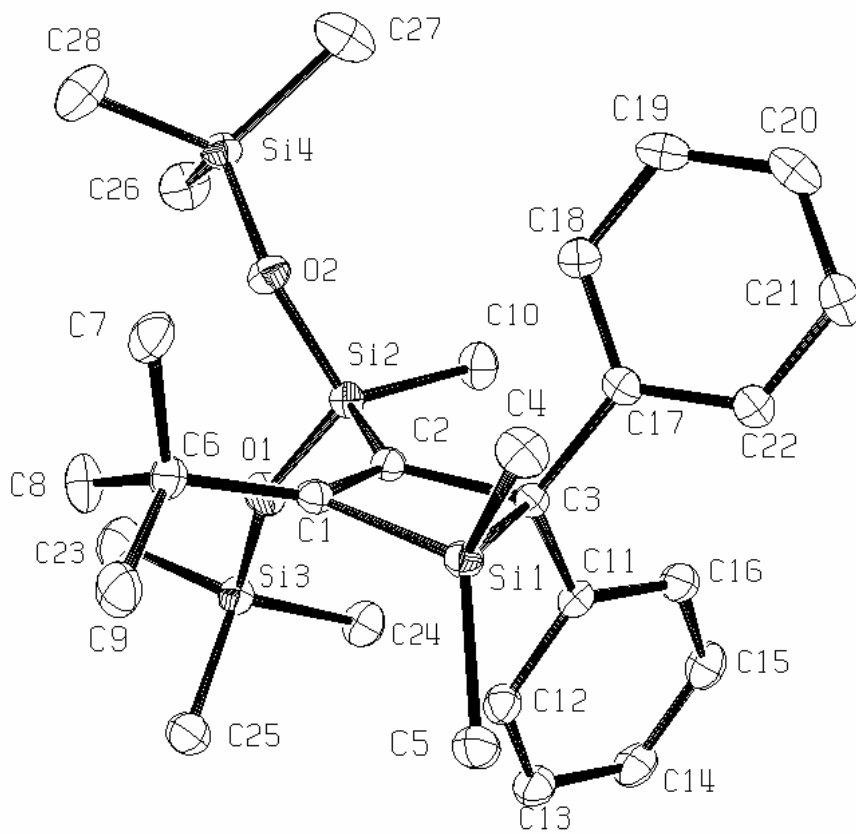
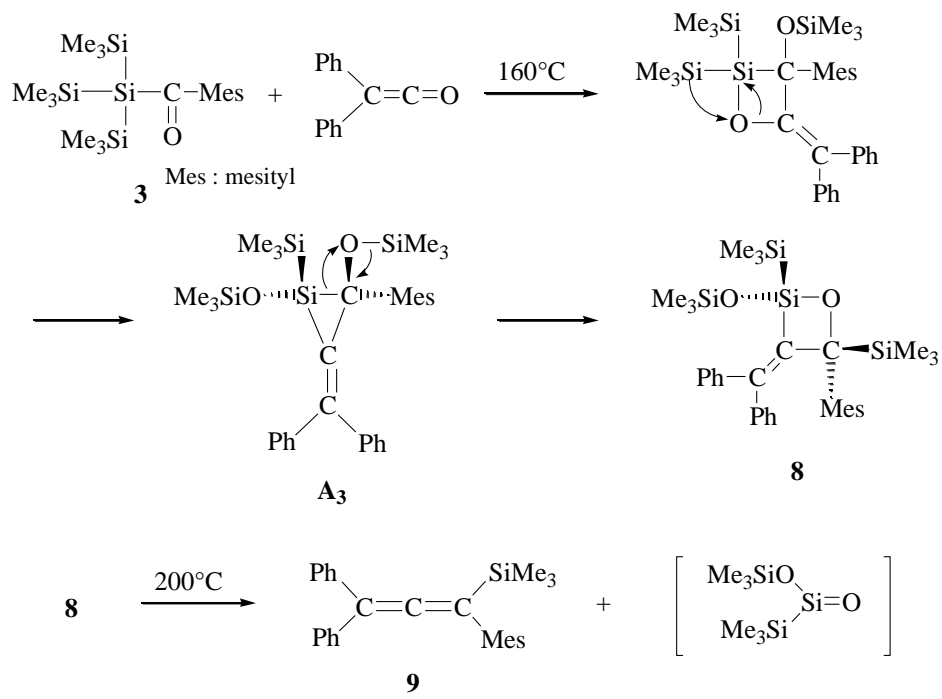


図 5-1. 6 の ORTEP 図。熱楕円体は原子核が 50%の存在確率である範囲を示す。
また、構造を見やすくするために H 原子は省略している。

スキーム 5-2



大することにより、*cis*-2-シロキセタン誘導体が生成するものと思われる。しかし残念なことに、中間体 **A₃** が生成しているという直接的な証拠は現在のところ得られていない。シラシクロプロパン **A₃** の立体特異的な生成には、シラシクロプロパン環の同じ側にあるトリメチルシロキシルグループの酸素原子と、トリメチルシリルグループのケイ素原子との間になんらかの空間的な相互作用が存在する可能性がある^{3d}。

5-2-2 理論計算

アシルポリシラン **1-3** とジフェニルケテンの反応によって生成する[2+2]環化付加物が、**A_{1,3}** を経由して化合物 **6-8** を与える一連の異性化反応について、反応機構を解明するために密度汎関数理論 (DFT) による計算を行った。計算には Gaussian 03 プログラムを使用した⁷。Becke three-parameter Lee-Yang-Parr hybrid 汎関数⁸⁻¹¹ (B3LYP) を 6-31G 基底関数セットと共に用いた。二つのタイプのモデル、すなわちリアルモデルと簡易モデルを用いて計算を行った。リアルモデルでは、すべての置換基が実際に実験に用いた化合物と同じ置換基を用いた。簡易モデルでは全てのメチル基を H 原子に、ジフェニルケテン上のフェニル基をメチル基に置き換えた。また、シラシクロプロパン **A_{1,2}** からジシラシクロプロタン誘導体 **B_{1,2}** への異性化反応とシラシクロプロパン **A₃** から **8** への反応過程については、置換基としてトリメチルシリル基を簡易モデルに導入した化合物をモデルとして使用した。なぜならばこの異性化ではトリメチルシリルグループ上のメチル基のシフトが含まれるからである。さらに、中間体 **A_{1,3}** は置換基としてそれぞれ *t*-ブチル、アダマンチルおよびメンチル基を持つが、簡易モデルではこれらの置換基をメチル基に換えているので、**A_{1,3}** は全て同じ構造のモデルとして表されることになる。

計算は次の順序に従って行った。

- (1) ポテンシャルエネルギー面上の遷移状態 (TS) を簡易モデルで特定する。
- (2) 極限的反応座標 (intrinsic reaction coordinate: IRC) 解析を全ての TS について反応物側、生成物側の両方向で行う。計算時間を節約するため、IRC 解析は TS 付近に留め、IRC 解析の最後の構造から full optimization を行う。その結果、local minimum (LM) 構造が反応物側と生成物側にそれぞれ一つずつ存在することになる。
- (3) **A_{1,2}** から **B_{1,2}** への異性化、ならびに **B_{1,2}** から **6,7** への反応および **A₃** から **8** への異性化の全ての TS と LM のエネルギーについてリアルモデルを用いて再計算する。

アシルポリシラン **1-3** とジフェニルケテンが反応してシラシクロプロパン **A_{1,3}** を経由してジシラシクロプロタン **B_{1,2}** とシロキセタン **8** に至る反応経路は三つの部分に分けられる。つまりシレンのケテンへの付加 → シロキセタンの環収縮によるシラシクロプロパン **A_{1,3}** の生成 → **A_{1,2}** から **B_{1,2}**、**A₃** から **8** への異性化反応の三つである。

5-2-3 理論計算の結果と考察

シレンのケテンへの付加

まず初めに[2+2]の環化付加物およびシロキセタン (LM-1) に導くシレンのジメチルケテンへの付加反応について簡易モデルを用いて研究した。LM-0 は単独のシレンとジメチルケテンから構成され、このエネルギーの

値を基準として用いた。LM-0、TS-0 および LM-1 の最適化構造を 図 5-2 に示す。また、反応におけるエネルギー変化を 図 5-3 に示す。TS-0 のエネルギーは LM-0 よりも 121 kJ mol^{-1} 不安定であった。一方、シロキセタン LM-1 は LM-0 よりも 168 kJ mol^{-1} 安定になった。この結果はシレンとジフェニルケテンとの[2+2]環化付加によって生じたシロキセタンがアシルポリシラン **1**~**3** とジフェニルケテンの反応の中間体として生成することが結論できる。これは Brook らが報告したアシルポリシラン **1** および **2** から生成したシレンとトリメチルシリルケテンの反応⁶とは全く異なる結果である。

LM-1 の環収縮によるシラシクロプロパン A の生成

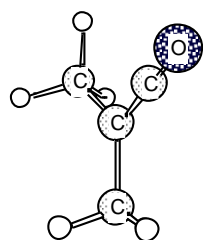
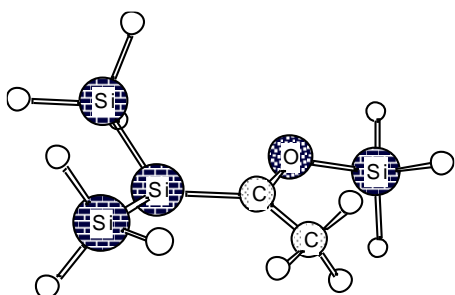
LM-1 からシラシクロプロパン **A** への異性化の過程が含まれる LM と TS の最適化構造を 図 5-4 に示す。TS-1 は環ケイ素原子上からシロキセタン LM-1 の酸素原子上への 1,2- H_3Si シフトを示し、四員環中間体(LM-2)を生成する。TS-2 は四員環中間体 LM-2 の環内の Si-C と O-C の二つの結合が切断され、シロキシシリルシリレン (siloxysilylsilylene, $\text{H}_3\text{SiO}(\text{H}_3\text{Si})\text{Si}\cdot$) とシロキシプロパジエン (siloxypropadiene)を与える。LM-3 はこれら二つに切断された分子がお互いに緩く結合している中間体である。シロキシシリルシリレンがプロパジエンの C=C 二重結合に付加し、**A** に相当する付加物シラシクロプロパン (LM-4)を生成する。これらの一連の反応について IRC 解析を行い、TS-2は LM-2と LM-3につながることを確かめた。LM-3 は別々の二つの IRC 解析により求めた構造である。LM-2 から LM-4 までが、一つの反応経路でつながっていることがわかる。反応経路に沿ったエネルギー変化は 図 5-3 に示されている。LM-0 から LM-1 へのエネルギー変化に比べて TS-1 から LM-4 へのエネルギー変化は、部分的には下がっているが比較的平坦である。このことはシロキセタンがシロキシシリルシリレンとプロパジエンに解裂し、これら二つの分子が再結合するのは非常に容易であることを示している。すなわち分離型の LM-3 は直ちに再結合して LM-4 に変換される。

A1.2 から B1.2、A3 から **8** への環拡大反応

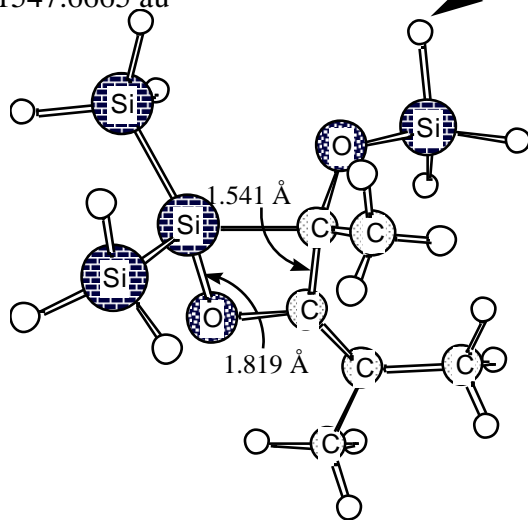
簡易モデルによるエネルギーの計算結果を 図 5-5 に示す。シラシクロプロパン LM-4 の異性化反応は TS-4、LM-5、TS-5、LM-6、TS-6 を経由してジシラシクロブタン **B** を生成する。A3 から **8** への異性化では、LM-4 の環の拡大によって二つの簡易モデル **8'** および **8''** が得られる。**8'** と **8''** の構造はトリメチルシリル基の置換位置だけが異なるが、リアルモデルでは両者は同一の分子となる。**8'** に至る経路では TS-4、LM-5、TS-5' を経由する。一方、**8''** に至る経路では TS-4、LM-5、TS-5、LM-6、TS-6' を経由する。LM-4、TS-4、LM-5、TS-5 の立体構造は三つの経路で共通の構造である。LM-4 から **B** への反応経路では TS-6 のエネルギーが最も高く、この活性化エネルギーを、LM-4 を基準にして相対エネルギーとして示すと 183 kJ mol^{-1} となる。

LM-4 を出発物質として、**8'** と **8''** に至る異なる二つの経路において最もエネルギーが高いのはそれぞれ TS-5' と TS-4 で、その活性化エネルギーは 111 および 91 kJ mol^{-1} である。TS-5' は TS-4 よりもエネルギーが高いので、TS-6' は TS-5' と TS-4 よりもエネルギーが低いことになる。すなわち、LM-4 から **8'** と **8''** に至る反応の活性化エネルギーは、いずれも LM-4 から **B** への反応よりも低い値を示す。次に LM-4 から **8'** と **8''** に

LM-0
E=-1547.6024 au



LM-1
E=-1547.6665 au



TS-0
E=-1547.5563 au

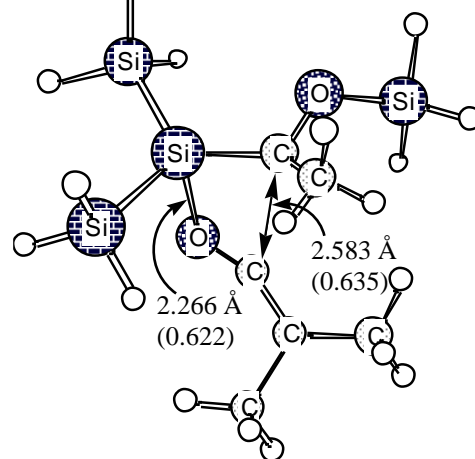


図 5-2. シレンが $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ に付加する反応における反応物、TS、生成物を簡易モデルで表し、最適化した構造。注目する結合長も併せて示している。TS 構造に示した()内の数字は、構造パラメータ(結合長)が反応に寄与する度合を示す。

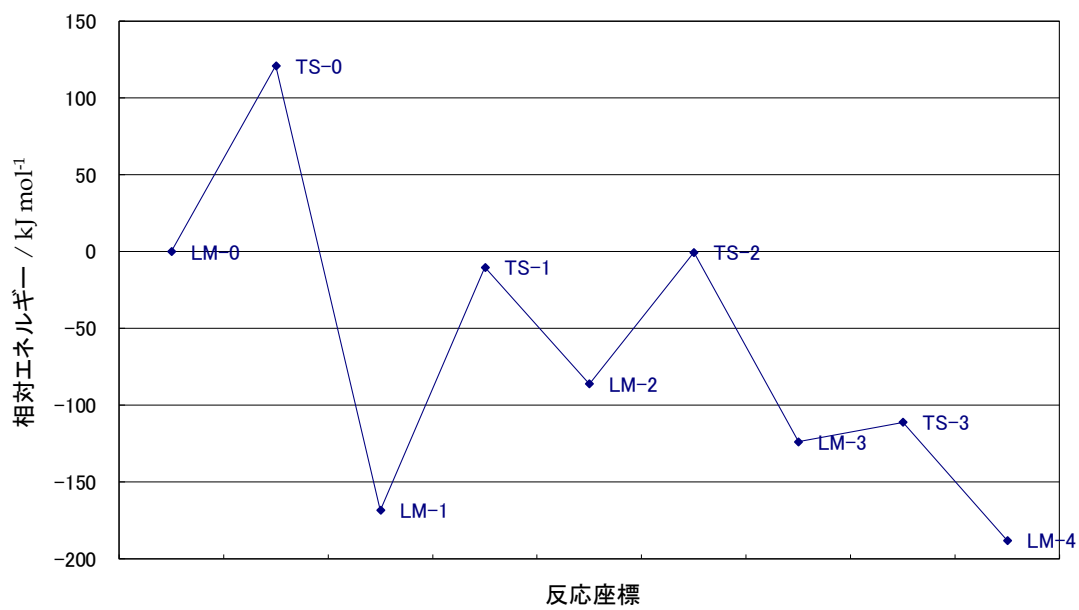


図 5-3. 4 (LM-0)に $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ が付加して (LM-1)が生成したのち、三員環化合物 (LM-4)に変化する反応におけるエネルギー推移。簡易モデルで計算した。

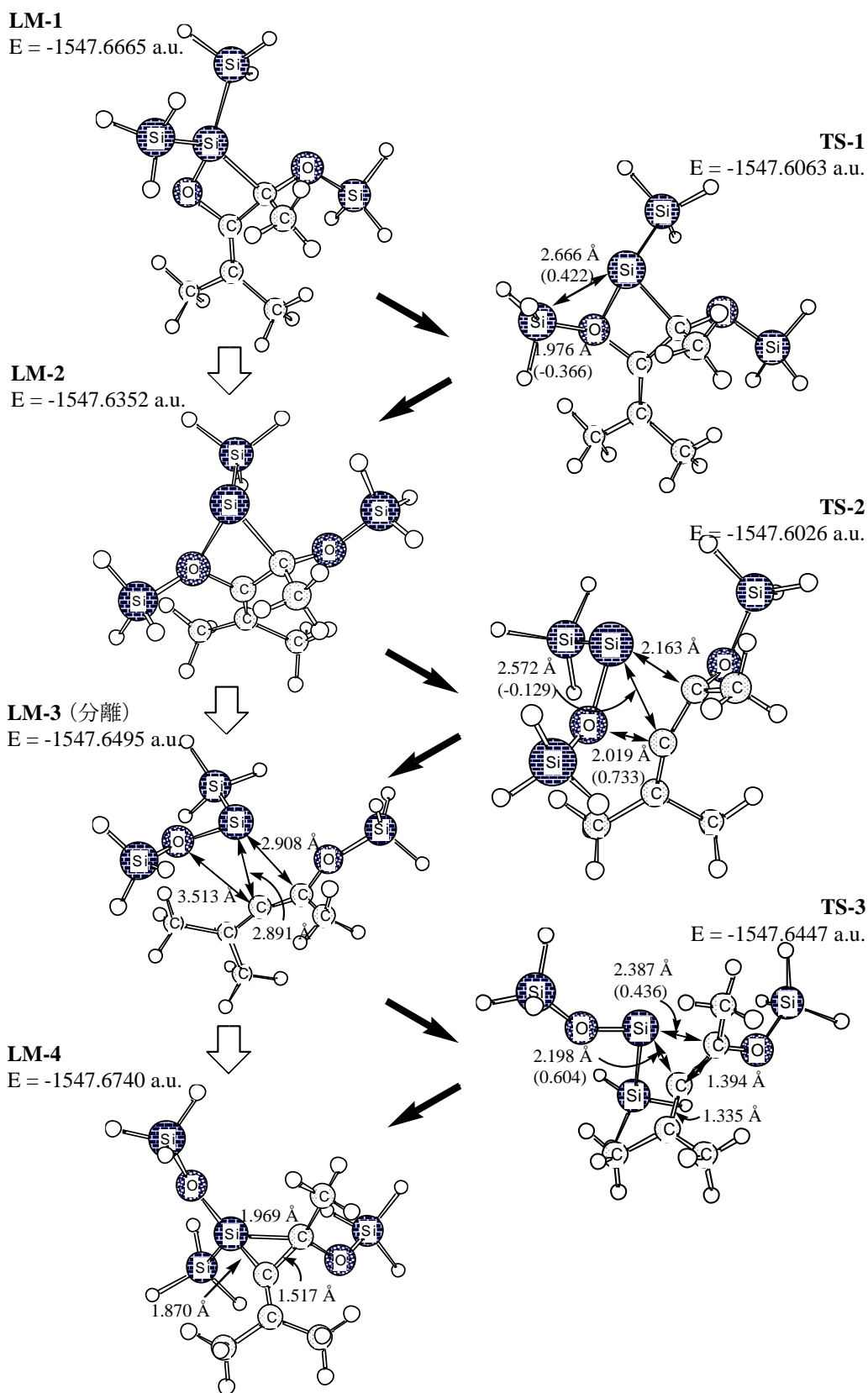


図 5-4. LM-1, TS-1, LM-2, TS-2, LM-3, TS-3, and LM-4(A)の簡易モデルによる最適化構造。数値については図 5-2 と同じ。

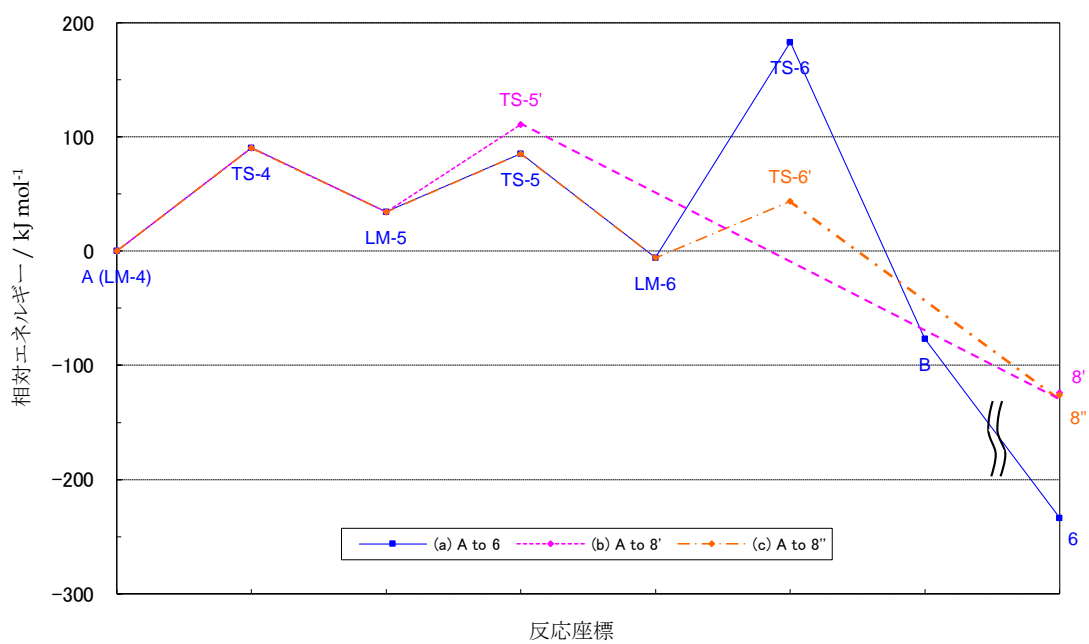


図 5-5. A から 6、A から 8'、A から 8'' への反応におけるエネルギー変化。8' と 8'' は 8 の簡易モデルである。(a) 6 生成反応。(b) 8' 生成反応。8 に至る反応経路の一つ。A (LM-4) から LM-5 までは (a) と同じ。(c) 8'' 生成反応。8 に至るために考えられるもう一つの反応経路。A (LM-4) から LM-6 までは (a) と同じ。

至る二つの経路を比較すると、後者の方が活性化エネルギーは低い値となる。LM-4、TS-4、LM-5、TS-5、LM-6、TS-6、**B**の最適化構造を 図 5-6 に示す。TS-4 は LM-4 の開環、TS-5 はケイ素原子上から酸素原子上への 1,2-Me₃Si シフト、TS-6 は Me₃Si から隣接ケイ素原子上への Me シフトを示し、最終的にジシロシクロブタン誘導体を生成する。

TS-5'、TS-6'、**8'**、**8''** の最適化構造を 図 5-7 に示す。TS-5' は LM-5 から分岐した経路で生成し、Si-O 結合を形成して四員環を生成する。IRC と連続して行った最適化の結果、酸素原子上の SiH₃ が隣接した炭素原子に移動し、**8'** を生じる。TS-6' は LM-6 から分岐しており、O-SiH₃ グループの酸素原子が隣接シロキシ基の結合しているケイ素原子を攻撃して四員環を形成し、次いで SiH₃ が酸素原子上から隣接ケイ素原子上に移動して **8''** を生じる。前述したように LM-4 から **8'**、**8''** が生成する時の構造変化は O-SiH₃ グループの SiH₃ が環内炭素原子上にシフトすると同時に LM-4 の三員環から四員環への環の拡大が起こるものと予想される。この反応では、TS-5' から **8'** が生じる反応経路が最も妥当であるように思われる。

求められた LM と TS については *t*-ブチル基を持つリアルモデルでエネルギーを再計算した。**A**₁ から **B** への異性化反応のエネルギー変化を 図 5-8(a) に示す。LM-4 (**A**₁)、LM-5、TS-5、LM-6、TS-6、**B** のエネルギーを●記号でプロットした。リアルモデルでは TS-4 は特定することができなかった。LM-4 から LM-5 に移行するときの主な構造変化は Si-C(OSiMe₃) 結合の伸長とそれに続くシラシクロプロパン誘導体の開環である。従って、Si-C 結合を 0.1 Å ずつ伸ばして五つの中間体を作成し、他の変数について構造最適化した。これらのエネルギーも 図 5-8(a) に示されている。エネルギー変化は非常に小さく、TS を見出すことはできなかった。*t*-ブチル置換体のモデルにおいても TS-6 のエネルギーが最も高いという結果が得られた。

A₃ から **8** の反応は、メチル置換体の 2 番目の反応経路についてのみエネルギーの再計算を行った。図 5-8(b) は、LM-4 (**A**₃)、LM-5、TS-5、LM-6、TS-6'、**8** と、さらに LM-4 と LM-5 の間の六つの中間体のエネルギーを示す。簡易モデルの計算では TS-4 が最もエネルギーが高かったが、リアルモデルの TS-6' は、簡易モデルの TS-4 よりもエネルギーが高いという結果が得られた。

t-ブチル置換体とメチル置換体の反応の違いについてさらに多くの知見を得るために、リアルモデルを用いて計算を行った。**A**₁ から **B** の反応途上に現れる TS-6 について、*t*-ブチル基をメチル基に置き換えた構造を用い、最適化した構造のエネルギーを 図 5-8(b) に■記号でプロットした。**A**₃ から **8** の異性化については TS-6' のメチル基を *t*-ブチル基に置き換えた構造を使用し、最適化した構造のエネルギーを 図 5-8(a) に■記号でプロットした。図 5-8(a) に見られるように、TS-6' のエネルギーは TS-6 のエネルギーよりも低い。これは、**A**₁ から **8** の反応は **A**₁ から **B** の反応より容易に起こりうることを示している。このことは実験結果と一致しない。一方 図 5-8(b) の比較でも TS-6' のエネルギーは TS-6 よりも低い。このことは、**A**₃ から **8** の反応は **A**₃ から **B** の反応よりも容易に起こりうることを意味しており、実験結果と一致している。従って計算結果から結論付けられることは、置換基の種類に関わらず **8** が生成する反応は容易であるといえる。この傾向は 図 5-5 に示した簡易モデルで算出したエネルギーで示唆されたことと全く同じ結果である。

図 5-5 で明らかなように、**6** の生成反応 (TS-6 経由) と **8** の生成反応 (TS-6' 経由) の二つの経路の分岐点において、前者のみ活性化エネルギーが大きいメチル転位反応が起こることにより、両者の TS のエネルギー差が大きくなっている。そこで、メチル転位が二つの反応の分岐点以降に起こる場合を想定した反応経路も検討したところ、図 5-9 に示したように中間体 **B** を経由しない経路、**6** 生成反応 (2) (TS-6'' 経由) が見出

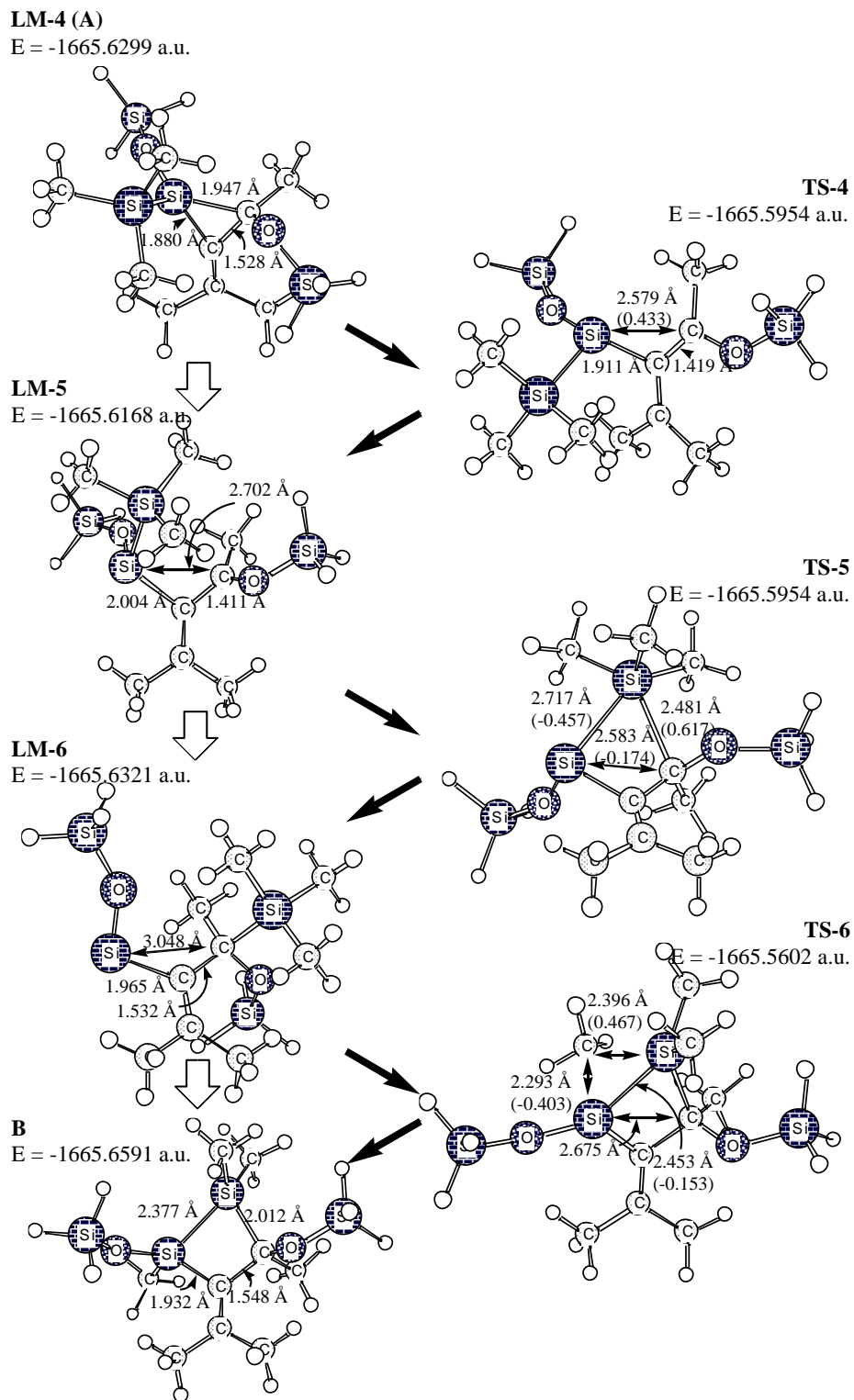


図 5-6. LM-4(A)、TS-4、LM-5、TS-5、LM-6、TS-6、B の簡易モデルを最適化した構造。LM-4(A)は図 4 の構造図とは一部異なる。Si-SiH₃の部分に Si-Si(CH₃)₃ に置き換えていが、ラベルは同じものを使用した。図中の数値については図 5-2 と同様。

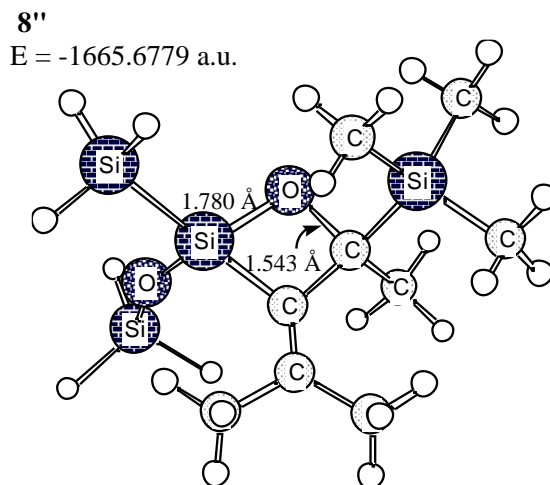
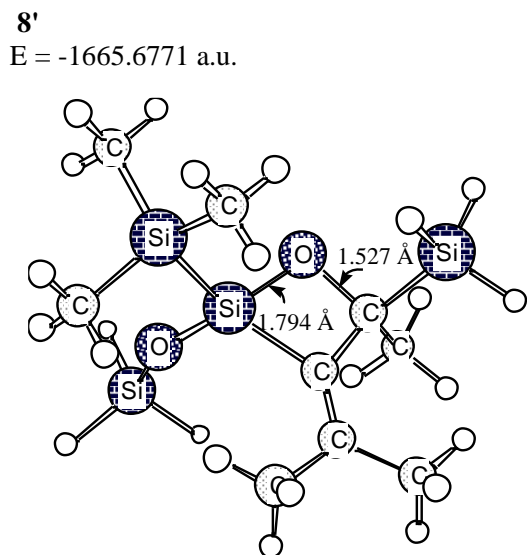
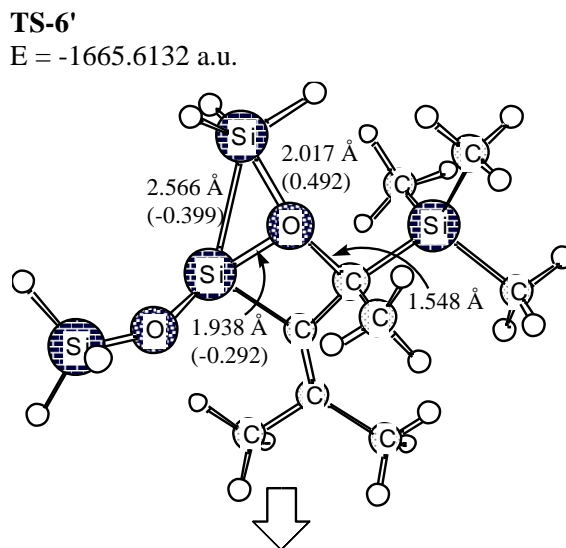
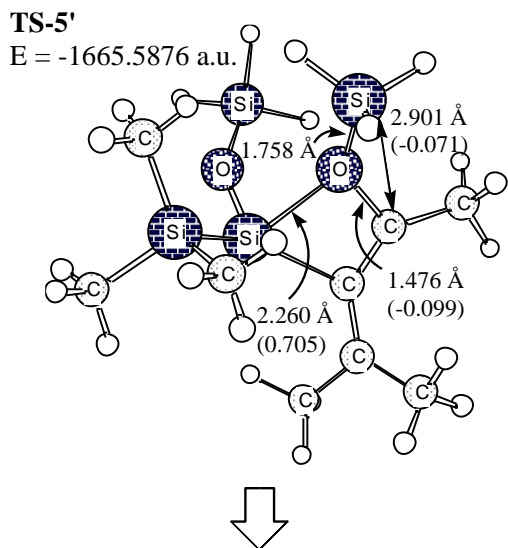


図 5-7. TS-5'、TS-6'、8'、8''の簡易モデルの最適化構造。図中の数値については図 5-2と同様。

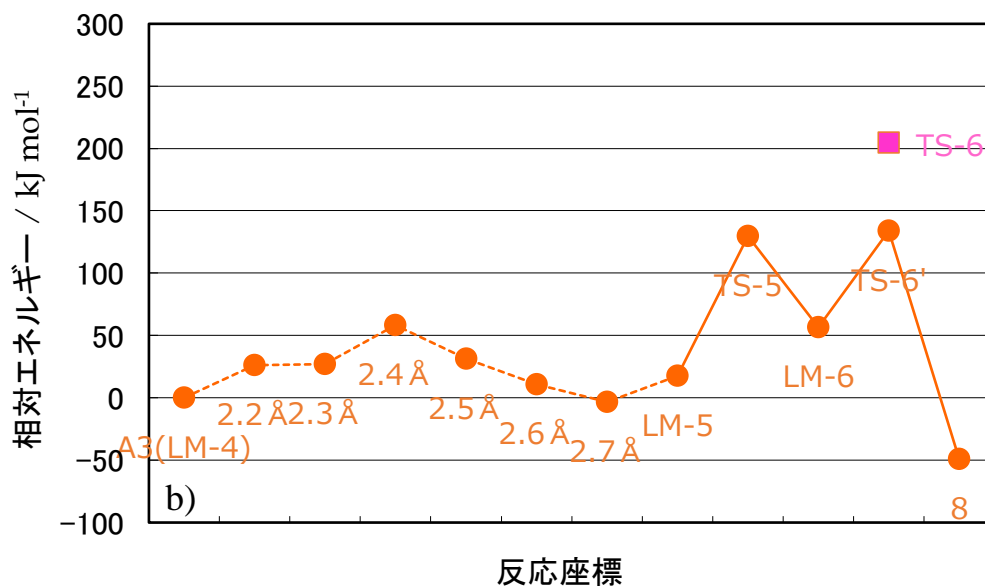
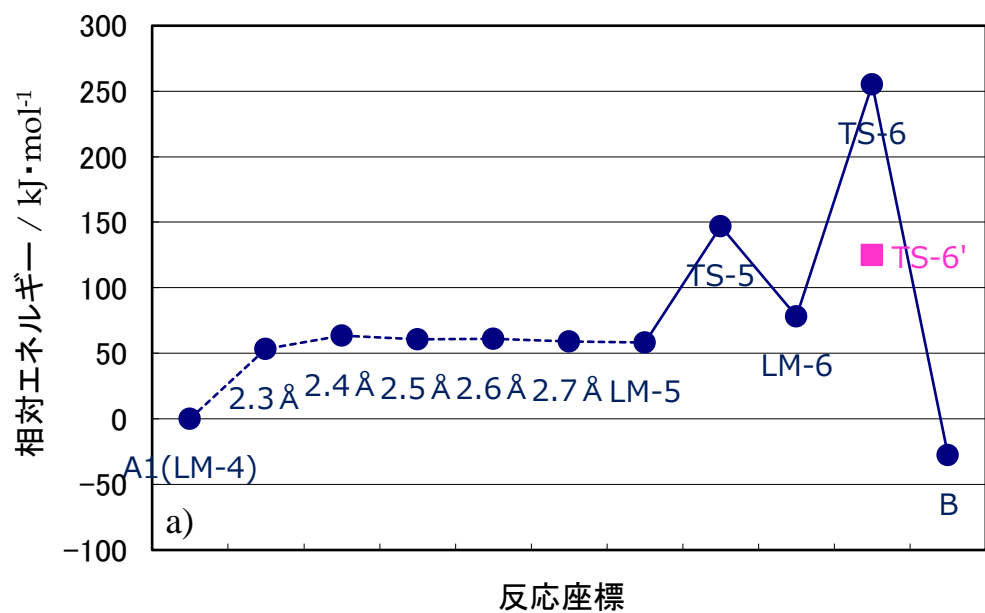


図 5-8. リアルモデルを用いて計算した A から B、A から 8 への反応におけるエネルギー変化。(a) The path from A₁ から B、(b) A₃ から 8 への反応経路。

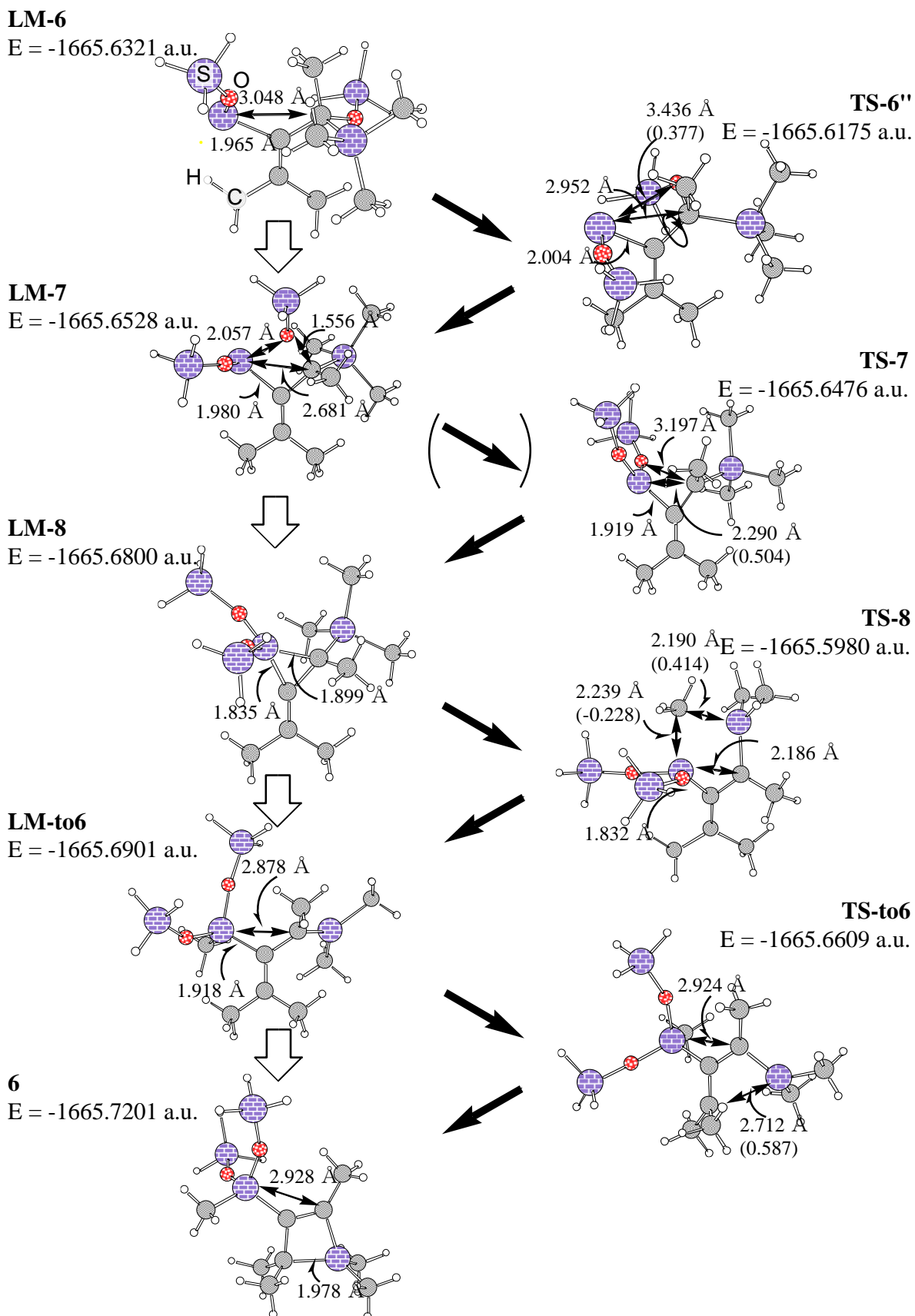


図 5-9. LM-6、TS-6、LM-7、TS-7、LM-8、TS-8、LM-9、TS-9、6 の簡易モデルを最適化した構造。但し LM-7 から TS-7 への変化は IRC 解析で繋がっていない。

された。しかし反応途中の TS-7 については、LM-7 と IRC 解析で繋がる構造は得られなかったため、残念ながら計算上不完全な反応経路である。この反応経路のエネルギー変化について図 5-10 に示した。B を經由する経路・6 生成反応(1) (図 5-10(a))と、經由しない 6 生成反応(2) (図 5-10(b))のメチル転位反応に対応する最大活性化エネルギーを比較すると、(a)の TS-6 は約 190 kJ mol^{-1} 、(b)の TS-8 は約 220 kJ mol^{-1} と(b)の方が少し大きい値となった。しかし(b)と(c)の 8 生成反応を比較して、反応が 6 を生成する方向に進むか 8 の生成方向に進行するかの分岐点を見ると、TS-6'' (6 生成反応(2))と TS-6' (8 生成反応)のエネルギー差は 12.1 kJ mol^{-1} であり、どちらか一方の経路だけが有利であるとは言えない。但し、このように簡易モデルでは活性化エネルギーにほとんど差が認められなかったが、実際の嵩高い置換基を持つ化合物の場合は、その置換基の影響によってどちらかの経路のみが選択されるという可能性は残される。

置換基を *t*-ブチル基にしてもメシチル基にしても、生成物“B”よりも“8”が生成する反応経路の活性化エネルギーの方が低いという計算結果は、*t*-ブチル基の場合は“B”が、メシチル基の場合は“8”が生成するという実験結果と一致しない。この理由について考察した。本論文で採用している、遷移状態のエネルギーを用いて反応進行の難易を判断する方法では、ポテンシャルエネルギー面の底の高さで判断している。実際の反応では、分子は有限の運動エネルギーを持っているので、遷移状態において、活性化エネルギーの大小だけで無く、反応座標に直交する方向での“反応路の広さ”のような量まで考慮する必要があると思われる。言い換えると、原系の局所安定構造から生成系の局所安定構造へ向かう反応トラジェクトリーのフラックスが、遷移状態を通過するときの断面積のような量である。このような量の算出は、より動的な扱いを必要とするが、現在の静的な解析の中でも近似的に表せないかを考察した結果、遷移状態で反応座標に直交する方向のポテンシャル面の曲率は調和近似で表せるとすると、反応路が広いということは対応する調和近似振動数が小さいと考えた。2つの反応経路の遷移状態で振動数解析を行ったが、非常に多くの振動数が有り、同じような振動モードを対応させることは困難であった。そこで、反応路が広いと振動準位間の間隔が狭くなると考えた。この違いは振動のエントロピーに反映されると予想し、TS-6 と TS-6' について SCF エネルギーと共に Gibbs エネルギーでも比較を行った。計算結果を表 5-1 に示した。表中に示したエネルギー差 (ΔE)は、実験に合わない反応の TS エネルギーから実験で進行した反応の TS エネルギーを引いた値である。つまり ΔE が正の値ならば、実験に合う計算結果が得られていることになる。6-31G で計算した SCF エネルギーと Gibbs エネルギーの結果を比べると、残念ながら殆ど変化は無かった。実験に合わない反応の TS エネルギー差は $-137.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ から $-136.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ へと減少しただけであった。次に基底関数を大きくして 6-311G(d,p)で SCF エネルギーを算出すると、2つの TS のエネルギー差が小さくなった。特に実験に合わない方の差は -137.0 から -103.0 に 34.0 kJ mol^{-1} 減少した。これに対して実験に合う方の差も 79.4 から 52.3 kJ mol^{-1} に 27.1 kJ mol^{-1} 減少したが、減少分は先ほどより小さく、実験結果と比較したとき、少し好ましい結果が得られた。またエントロピーを考慮した Gibbs エネルギーを比較すると、6-31G では2つの TS エネルギーの差の変化が 0.5 kJ mol^{-1} 以下と無視できる程度であったが、大きな基底関数では実験に合わない方の差は -103.0 から $-101.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ へと 2.0 kJ mol^{-1} 程度減少したのに対し、合う方の差は 52.3 から 54.3 kJ mol^{-1} と逆に増大した。量的には微々たる変化であり、結果を覆すにはほど遠いが、このような考察が有効であることが示された。さらに動的な効果を取り入れられるならば、実験に合う方向へシフトすると思われる。

シロキセタンの異性化反応機構について理論計算により検討した結果、化合物 6 が生成するためには、エ

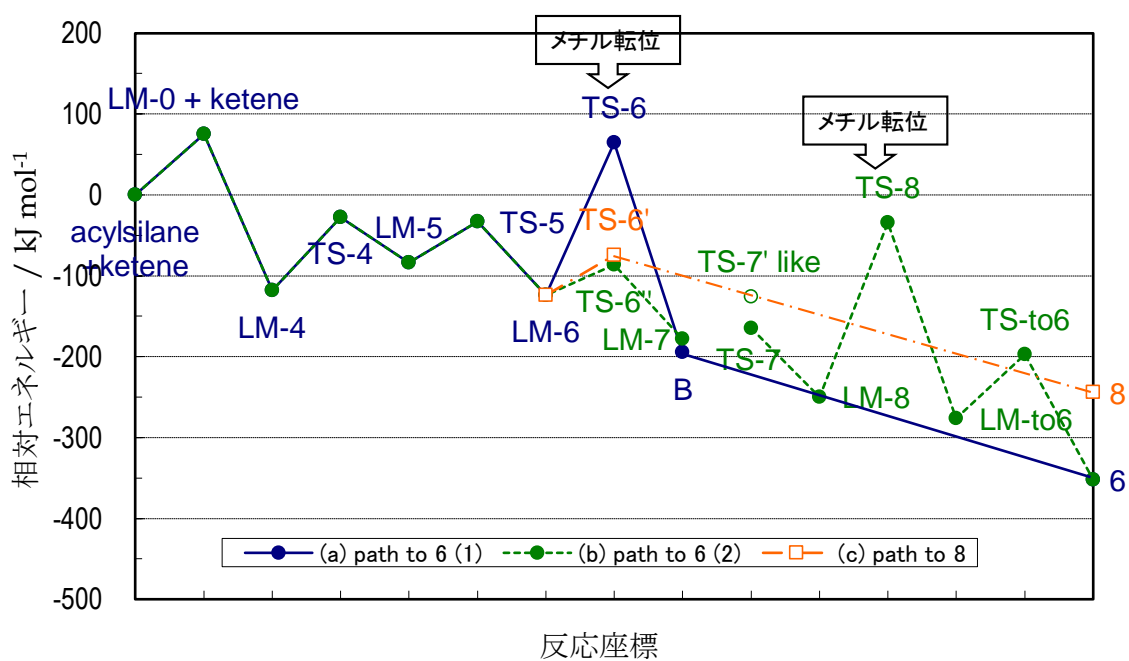


図 5-10. 簡易モデルを用いて計算した 6 から 8 への構造変化に伴うエネルギー変化。(a) 6 生成反応経路(1)、(b)もう一つの 6 生成反応経路(2)、(c) 8 生成反応経路。

表 5-1. TS-6とTS-6'のリアルモデルについて、SCF エネルギーとGibbs エネルギーを比較。
 基底関数は6-31Gと6-311G(d,p)を用いて計算し、TS-6とTS-6'のエネルギー差を調べた。

| 基底関数 | 計算モデル | SCFエネルギー [a.u.] | ΔE [kJ mol ⁻¹] | Gibbsエネルギー [a.u.] | ΔE [kJ mol ⁻¹] |
|-------------|--|--------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| 6-31G | TS-6 <t-Bu> | -2402.76870 | | -2402.16732 | |
| | TS-6'<t-Bu> | -2402.82088 | | -2402.21931 | |
| | $\Delta E(\text{TS-6}' - \text{TS-6})$ | -0.05218 | -137.0 | -0.05199 | -136.5 |
| | TS-6 < Mes > | -2594.48060 | | -2593.832 | |
| | TS-6' < Mes > | -2594.51085 | | -2593.862 | |
| | $\Delta E(\text{TS-6} - \text{TS-6}')$ | 0.03025 | 79.4 | -0.03021 | 79.3 |
| 6-311G(d,p) | TS-6 <t-Bu> | -2403.62921 | | -2403.03866 | |
| | TS-6'<t-Bu> | -2403.66845 | | -2403.07722 | |
| | $\Delta E(\text{TS-6}' - \text{TS-6})$ | -0.03924 | -103.0 | 0.03856 | -101.2 |
| | TS-6 < Mes > | -2595.42187 | | -2594.78458 | |
| | TS-6' < Mes > | -2595.44179 | | -2594.80527 | |
| | $\Delta E(\text{TS-6} - \text{TS-6}')$ | 0.01992 | 52.3 | -0.02069 | 54.3 |

エネルギーが低い安定構造を経由する必要があり、エネルギー的に効率の良いメチル転位が進行するか、**8**の生成反応に対して置換基の影響が大きく、反応速度が極端に遅くなるなどの現象が起こっていることが考えられる。本研究で得られた計算結果は実験結果を完全に再現することはできなかったが、TS 構造を含む反応機構に関する種々の情報を得ることができた。分子の置換基を立体的に小さなグループから大きなものに変えることによって生じる反応機構の変化は、実験ではしばしば観察される、しかし理論的な説明は、現在の計算レベルでは困難であるといえる。

結論としては、アシルポリシラン **1** および **2** とジフェニルケテンの熱反応によってそれぞれ 1-シラシクロプロト-2-エン誘導体 **6** および **7** が生じることがわかった。しかしながらメシチルトリス(トリメチルシリル)シラン **3** とジフェニルケテンの熱反応ではシロキセタン **8** が生成し、さらに反応が進行し 1-メシチル-2,2-ジフェニル- 1-トリメチルシリルプロパジエンとトリメチルシロキシ(トリメチルシリル)シランが生じた。理論計算を行った結果、これらの反応はシレンとケテンの形式的な[2+2]環化付加により、最初の生成物としてシロキセタンを生じ、次いでこのシロキセタンが提案した反応機構に沿った一連の異性化を起こし、**6**~**8**を生成することが示された。

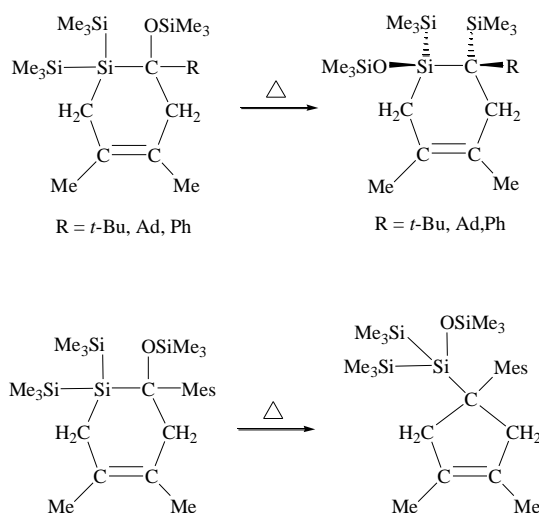
反応サイトから離れた位置にある嵩高い置換基を変えることによって生じる反応機構の変化は、実験ではしばしば観察されるが、現在のポテンシャルエネルギー面に基づいた計算手法では説明が困難であることが多い。より動的なアプローチの方向を知るために、遷移状態での反応座標に直交した方向の反応路の広がりに対応する量を試みに見積もったところ、わずかであるが実験との不一致が軽減する傾向が見られた。しかし、本研究で見落としている反応機構が、特に反応の初期段階である環化付加反応から三員環に環縮小するまでに存在することの可能性も残されている。この問題は、今後、実験の専門家を交えて再度検討されるべき問題である。

5 - 3 *cis*- および *trans*-1-*tert*-ブチル-4,5-ジメチル-2-フェニル-2-(トリメチルシロキシ)-1-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンの合成と熱的性質

近年、シレン類とアルキン¹²⁻¹⁵またはブタジエン¹⁶⁻¹⁸の環状付加により得られるシラシクロブテンおよびシラシクロヘキセンの生成機構とそれらの反応に注目が集められている。一方シラシクロアルケン(silacycloalkene)は容易に熱異性化を起こし、多種多様な生成物を与える。それらの生成物の構造は、環内のケイ素原子上の置換基と隣接炭素原子上の置換基の種類に大きく依存する^{12,16b}。これらの化合物の生成と反応の機構を説明するために理論的な研究も行われている^{12c-e,h,15,16b}。

シラシクロアルケンの熱的挙動を研究している過程で、ピバロイル-およびアダマンチルトリス(トリメチルシリル)シランとブタジエンの反応によって得られたシラシクロヘキセンの熱反応が、明らかに dyotropic 転位を起こし¹⁹、六員環の炭素原子とケイ素原子に結合している二つの置換基、すなわちトリメチルシロキシ基とトリメチルシリル基が交換された異性体が生成することを見出した。これらの転位反応では、トリメチルシロキシ基はトリメチルシリル基が移動したケイ素原子の反対側に結合し、結果として二つの転位グループは、各々トランス位に配置された生成物が得られた。これらの転位反応の推進力となるのは、恐らくエネルギー的に安定な Si—O—Si 結合の形成にあると考えられる。例えば 2-*tert*-ブチルおよび 2-アダマンチル-4,5-ジメチル-2-(トリメチルシロキシ)-1,1-ビス(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンの熱反応は容易に *cis*-2-*tert*-ブチルおよび 2-ア

ダマンチル-4,5-ジメチル-2-(トリメチルシロキシ)-1,2-ビス-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンを各々生成する。しかしながら 4,5-ジメチル-2-メチル-2-(トリメチルシロキシ)-1,1-ビス(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンの同様の熱反応は、環の縮小した化合物、3,4-ジメチル-1-メチル-1-[トリメチルシロキシビス(トリメチルシリル)シリル]-シクロペント-3-エンを与える。この反応では、二つの置換基、トリメチルシロキシ基とトリメチルシリル基とが入れ代わった 1-シラシクロヘキサ-4-エン誘導体は全く検出されなかった。しかし、フェニル置換体である 4,5-ジメチル-2-フェニル-2-(トリメチルシロキシ)-1,1-ビス(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンの熱反応は、メチル誘導体と異なって六員環化合物、1-シラシクロヘキサ-4-エン誘導体が唯一の生成物として得られた。

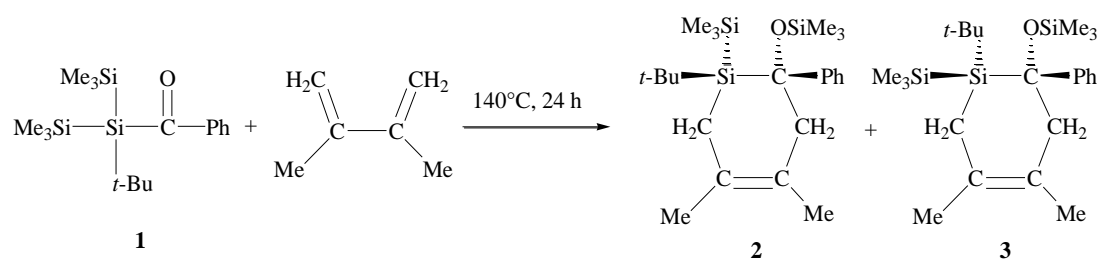


シラシクロヘキセン環の 2-位の炭素原子上にフェニル基を持つ 1-シラシクロヘキサ-4-エンの熱的挙動をさらに詳しく調べる目的で、ベンゾイル(*tert*-ブチル)ビス(トリメチルシリル)シランと 2,3-ジメチルブタジエンの熱反応によって *cis*-および *trans*-1-*tert*-ブチル-2-フェニル-2-(トリメチルシロキシ)-1-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エンを各々合成し、それらの熱的挙動を究明し、dyotropic 転位についてさらに詳しい知見を得るために理論計算を行った。

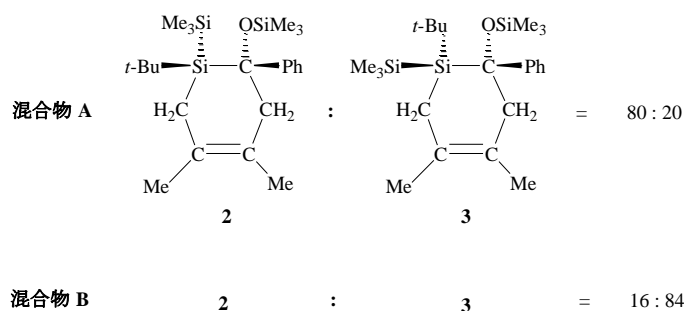
5 - 3 - 1 1-シラシクロヘキサ-4-エンの合成と熱反応

ベンゾイル(*tert*-ブチル)ビス(トリメチルシリル)シラン (benzoyl(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silane) (1)と 2,3-ジメチルブタジエンとの混合物を 140°C、24 h 加熱反応させると、スキーム 5-3 に示すように *cis*-および *trans*-1-*tert*-ブチル-2-フェニル-2-(トリメチルシロキシ)-1-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エン (*cis*- and *trans*-1-*tert*-butyl-2-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-4-ene) (2 および 3)の混合物が得られた。反応混合物を Mass および NMR スペクトルで調べたところ、他の生成物は検出されなかった。また、生成物 2 および 3 の割合は ¹H NMR スペクトルにより 1 : 1 と決定された。残念なことに、2 と 3 を純粋な状態で単離する試みは全て不成功に終わった。例えば、リサイクル HPLC で分取された生成物は全て 2 と 3 の混合物であった。しかし、2 と 3 を単離することはできなかったが、混合物中の化合物 2 と 3 の比率は変えることができた。そこで 2 と 3 の比率の異なる混合物、2/3 = 80/20 の混合物 A と、

スキーム 5-3



2/3 = 16/84 の混合物 **B** を用いて熱反応を行なった。



生成物 **2** と **3** の構造は、割合の異なる混合物 **A** と **B** のスペクトル分析ならびに元素分析によって決定した。**2** と **3** のシラシクロヘキセニル環上の置換基の位置は 300 MHz での NOE-FID 差スペクトルを測定することにより確認した。**2** の NOE-FID 差スペクトル測定において、環内炭素原子に結合している 0.10 ppm のトリメチルシロキシプロトンのシグナルを飽和させると、0.35 ppm のトリメチルシリルプロトンのシグナルと 2.78 ppm の環内メチレンのシグナル、7.50 ppm のフェニル環のシグナルが各々増幅した。さらに 0.35 ppm の六員環内のケイ素原子に結合しているトリメチルシリルプロトンのシグナルを照射すると、0.10 および 0.77 ppm のそれぞれ環内炭素原子上のトリメチルシロキシプロトンおよびケイ素原子上の *t*-ブチルプロトンのシグナルが大きく増幅した。これらの結果により、**2** の構造は明らかに環内ケイ素原子上のトリメチルシリル基と隣接炭素原子上のトリメチルシロキシ基がシス位に配置していることが明らかとなった。**3** の構造が *trans* 体であることも、NOE-FID 差スペクトルを測定して確認した。すなわち、環内ケイ素原子に結合している 1.08 ppm の *t*-ブチルプロトンのシグナルを飽和させると、0.06 および 0.13 ppm のトリメチルシロキシプロトンおよびトリメチルシリルプロトンのシグナルが増幅した。さらに環内メチレンプロトンのシグナルの増幅も観察された。

混合物 **A** を脱気ガラス封管中で 250°C、24 h 加熱すると、2種類の生成物、1-[(*tert*-ブチル)(トリメチルシロキシ)(トリメチルシリル)シリル]-3,4-ジメチル-1-フェニルシクロペンタ-3-エン (1-[(*tert*-butyl)-(trimethylsiloxy)(trimethylsilyl)silyl]-3,4-dimethyl-1-phenylcyclopent-3-ene) (**4**) および *trans*-1-*tert*-ブチル-2-フェニル-1-トリメチルシロキシ-2-トリメチルシリル-1-シラシクロヘキサ-4-エン (*trans*-1-*tert*-butyl-2-phenyl-1-trimethylsiloxy-2-trimethylsilyl-1-silacyclohex-4-ene) (**5**) がそれぞれ 43% および 12% の収率で得られた。この反応では、未反応の出発物質 **2** と **3** がそれぞれ 40% および 5% 回収された。反応混合物の GLC およびスペクトル分析は、**4** および **5** 以外の生成物は全く検出されなかった。出発物質 **2** および **3** のそれぞれから生成物が生じる時の真の収率を求めるために、次のような仮定をした。すなわち化合物 **2** は異性化によって 1-シリル-1-フェニルシクロペンタ-3-エン **4** のみを与える。しかし化合物 **3** は 2種類の生成物、1-シリル-1-フェニルシクロペンタ-3-エン **4** と *trans*-シラシクロヘキサ-4-エン **5** を生成する。この考えが正しいとすると、化合物 **2** は **4** を収率 40% で生成し、化合物 **3** は **4** と **5** を各々収率 3% および 12% で生成したことになる。

出発物質である **2** と **3** の比が 1 : 1 の混合物についても同様の実験を行った。この混合物を上と同じ条件下で反応させると、**4** と **5** がそれぞれ収率 32% と 30% で得られた。また、未反応の出発物質 **2** と **3** が 25% および 13% 回収された。この反応についても各出発物質からの生成物の収率を計算すると、**2** から **4** が 25% の収率で、**3** からは **4** と **5** が各々 7% および 30% の収率で得られたことになる。これらの結果は混合物 **A** について

の実験結果と一致する。

実際、この考え方は 2-*tert*-ブチル-および 2-アダマンチル-2-(トリメチルシロキシ)-1,1-ビス-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エン誘導体の dyotropic 転位から得られた結果に基づいている。われわれは以前に、これらの化合物の dyotropic 転位は、5配位のケイ素原子を含む遷移状態を経由して *cis*-1-(トリメチルシロキシ)-1,2-ビス(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エン誘導体を生じることを明らかにした^{6b}。この時、シラシクロヘキセニル環の2-位の炭素原子上から1-位の隣接ケイ素原子上へ転位するトリメチルシロキシ基転位は、炭素上に転位するトリメチルシリル基の反対側からケイ素原子と結合する。ケイ素上に転位したトリメチルシロキシ基と炭素上に転位したトリメチルシリル基は、お互いにトランス位に配置される。化合物 **2** では環内ケイ素原子上のトリメチルシリル基と隣接炭素原子上のトリメチルシロキシ基はシス位に配置されている。従って、化合物 **2** の熱異性化による *trans*-シラシクロヘキサ-4-エン **5** の形成のためには、環内ケイ素原子または隣接炭素原子上の置換基の位置を逆にしなければいけないことになる。すなわちシラシクロヘキセニル環の Si—C 結合を切断する必要がある。この過程はエネルギー的に不利だと思われる。実際に理論計算の結果によれば、**2** から **5** を生じる時の TS は **4** を生じる TS に比べてエネルギーが高い。また、**2** の 1-シラシクロヘキセニル環内ケイ素原子に結合している *t*-ブチル基と 2-位の炭素原子に結合しているトリメチルシロキシ基がお互いにその位置を交換して *trans*-2-*tert*-ブチル-4,5-ジメチル-2-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)-1-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エン (**6**)が生じるのではないかと考えられるが、反応混合物をスペクトル分析によって調べたところ **6** は検出されなかった。以下に述べる理論計算の結果も、**6** の形成はエネルギー的に不利だということを示している。

ケイ素原子上のトリメチルシリル基と隣接炭素原子上のフェニル基はシス位に配置されている。従って、化合物 **2** の熱異性化による *trans*-シラシクロヘキサ-4-エン **5** の形成のためには、環内ケイ素原子または隣接炭素原子上の置換基の位置を逆にしなければいけないことになる。すなわちシラシクロヘキセニル環の Si—C 結合を切断する必要がある。この過程はエネルギー的に不利だと思われる。実際に理論計算の結果によれば、**2** から **5** を生じる時の TS は **4** を生じる TS に比べてエネルギーが高い。また、**2** の 1-シラシクロヘキセニル環内ケイ素原子に結合している *t*-ブチル基と 2-位の炭素原子に結合しているトリメチルシロキシ基がお互いにその位置を交換して *trans*-2-*tert*-ブチル-4,5-ジメチル-2-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)-1-(トリメチルシリル)-1-シラシクロヘキサ-4-エン (**6**)が生じるのではないかと考えられるが、反応混合物をスペクトル分析によって調べたところ **6** は検出されなかった。以下に述べる理論計算の結果も、**6** の形成はエネルギー的に不利だということを示している。

生成物 **4** と **5** はカラムクロマトグラフィーで単離することができ、それらの構造は、Mass および ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR スペクトルおよび元素分析により決定した。**4** について ¹H NMR スペクトルは、0.23 および 0.26 ppm にトリメチルシリルプロトンおよびトリメチルシロキシプロトンによるシグナルを示し、0.79 ppm には単一の *t*-ブチルプロトンによるシグナル、1.52 ppm には sp²-環内炭素原子上のメチルプロトン、さらにはメチレンプロトン、フェニルプロトンのシグナルを示した。**4** の ¹³C NMR スペクトルでは、1.5 および 2.4 ppm に2本の共鳴線が現れた。これは *t*-ブチル炭素およびトリメチルシリル炭素によるものである。13.7 ppm はメチル炭素によるシグナル、40.3 ppm は sp³-環内の第四級炭素原子に帰属されるシグナルである。さらに *t*-ブチル炭素、メチレン炭素、フェニル環炭素によるシグナルも観測された。²⁹Si NMR スペクトルでは予想通り -21.8、2.7、5.6 ppm に計3本の共鳴

線が見られた。これらの結果を総合すると、**4**の構造は スキーム 5-4 に示したような構造である。

5の構造もまたスペクトル分析および元素分析で決定した。生成物 **5** がトランス体であることを確かめるために 300 MHz で、NOE-FID 差スペクトルの測定を行った。1.17 ppm の環内ケイ素上の *t*-ブチルプロトン照射すると、0.09 および 0.14 ppm のトリメチルシロキシプロトンおよびトリメチルシリルプロトンのシグナルが増幅した。また、0.95 ppm の環内メチレンプロトンによるシグナルも増幅した。これらの結果により化合物 **5** がトランス体であることは明らかである。

混合物 **B** (**2/3** = 16/84)を同じ条件下で熱反応させると、異性化した生成物 **4**と **5** が各々 20%および 59%の収率で得られ、未反応の出発物質 **2**と **3** が 9%および 12%回収された。上述した計算方法によってそれぞれの収率を算出すると、混合物 **B** 中の化合物 **2** から **4** が 7%生成し、化合物 **3** からは生成物 **4**と **5** がそれぞれ 13%および 59%生成していることを示した。

これらの dyotropic 転位では、シス異性体 **2** が環の縮小を起こしシリル置換シクロペント-3-エン **4** を生じ、トランス異性体 **3** からは Me₃SiO 基と Me₃SiO 基が交換した *trans*-シラシクロヘキサ-4-エン **5** が主生成物として、**4** が副生成物として得られることが明らかとなった。

5-3-2 理論計算

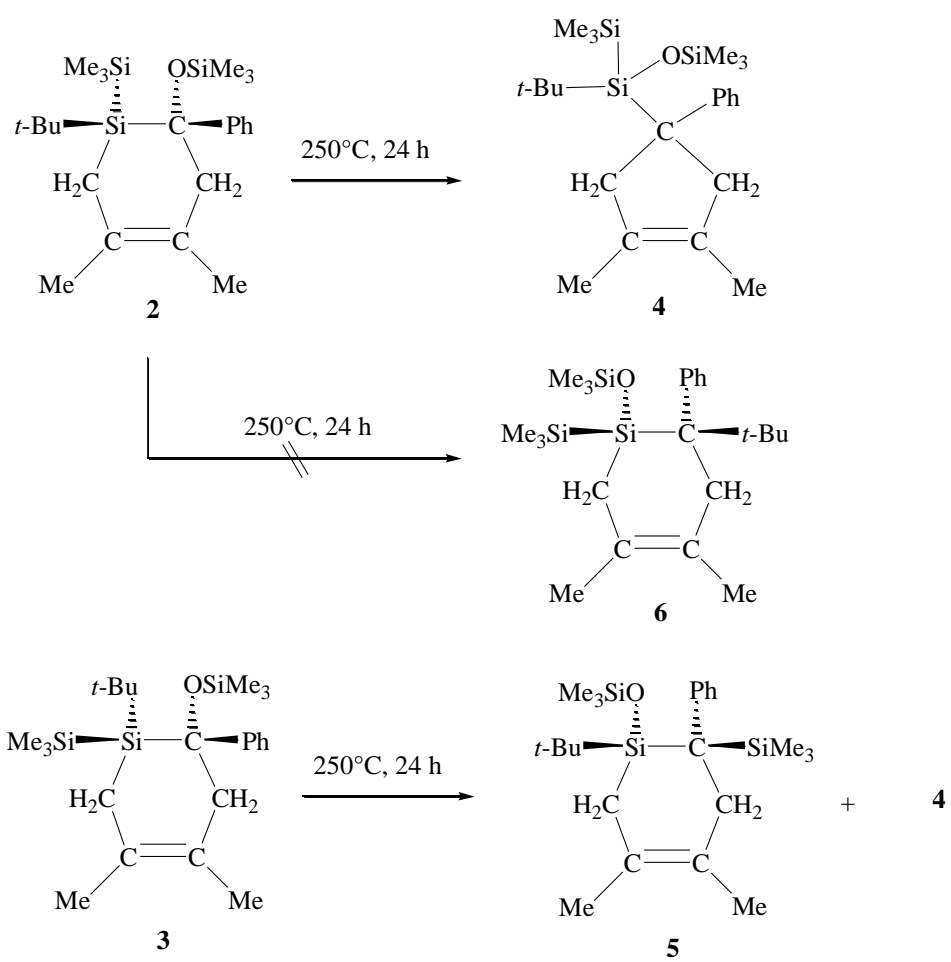
スキーム 5-4 に示したように、**2**および **3** から化合物 **4** が、また **3** から **5**, **2** から **6** が生じる dyotropic 転位について、さらにエネルギーと構造の変化に関する情報を得るために密度汎関数理論に基づいた理論計算を行った。初めに出発物質と生成物の全てのメチル基を H 原子に、また、フェニル基をメチル基に置き換えた「簡易モデル」を用いて計算を行った。リアルモデルと区別するために、対応する簡易モデルには名称にプライム(′)記号を付けた。つまり **2**, **3**, **4**, **5**, **6** に対応する簡易モデルは **2′**, **3′**, **4′**, **5′**, **6′**と表示する。それぞれの反応について遷移状態(TS)を特定し、極限的反応座標(IRC)解析を TS から両方向に行った。IRC 計算は TS 近辺に止め、その最終ポイントから通常の構造最適化を行って反応物から生成物の反応座標の連続性を確認した。次に LM と TS を実験と同じ分子構造のリアルモデルで再計算した。活性化エネルギーは、対応する反応物のエネルギーを 0 とした時の TS のエネルギーと定義する。計算は Gaussian 03 プログラム²⁰に組み込まれている Becke three-parameter Lee-Yang-Parr hybrid 汎関数(B3LYP)^{10,11}を 6-31G(d)基底関数セットと共に用いた。一部、2次の Møller-Plesset 摂動法(MP2)も用いた。

5-3-3 理論計算の結果と考察

図 5-11 に4つの LM すなわち **2′**, **3′**, **4′**, **5′**と、2つの TS すなわち、**2′**と **4′**の間と **3′**と **5′**の間の TS の構造と相対エネルギーを示す。**2′**から **4′**に至る環骨格縮小では六員環の炭素原子に結合しているシロキシ基が隣接ケイ素原子上に移動し、同時に六員環のメチレン-Si 結合が切断され、メチレン基が、シロキシ基の移動した炭素原子に結合し五員環を形成する。一方 **3′**から **5′**への異性化は炭素原子上のシロキシ基とケイ素原子上のシリル基がお互いに交換するように移動する。

図 5-12 はスキーム 5-4 に描かれた異性化反応に関する TS と LM、およびその他の TS と LM 構造

スキーム 5-4



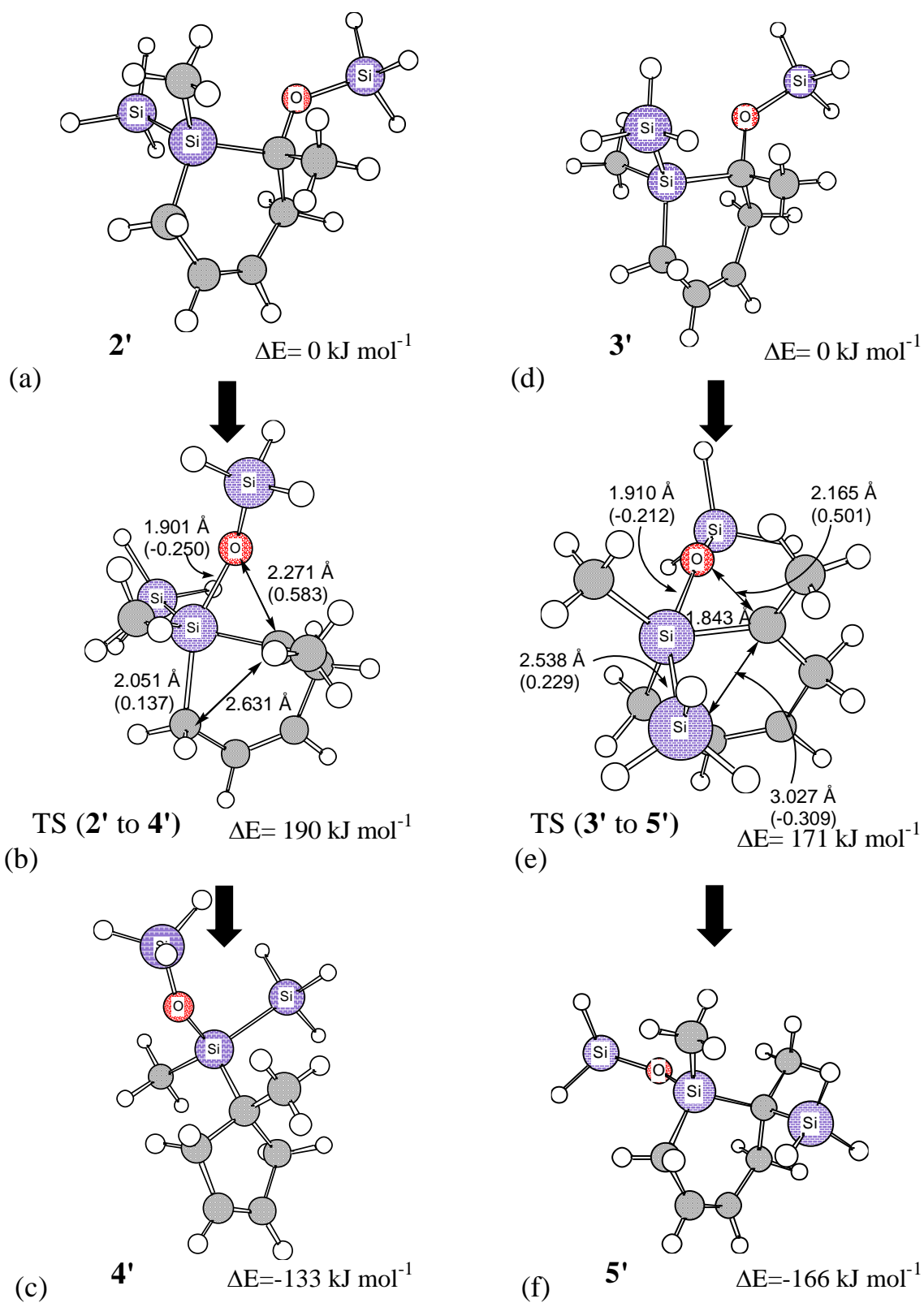


図 5-11. 簡易モデルを用いて計算した最適化構造: (a) **2'**、(b) TS(**2'**to **4'**)、(c) **4'**、(d) **3'**、(e) TS(**3'**to **5'**)、(f) **5'**。Eは、TS構造や生成物の相対エネルギーを反応物のエネルギーを基準にして表したもの。

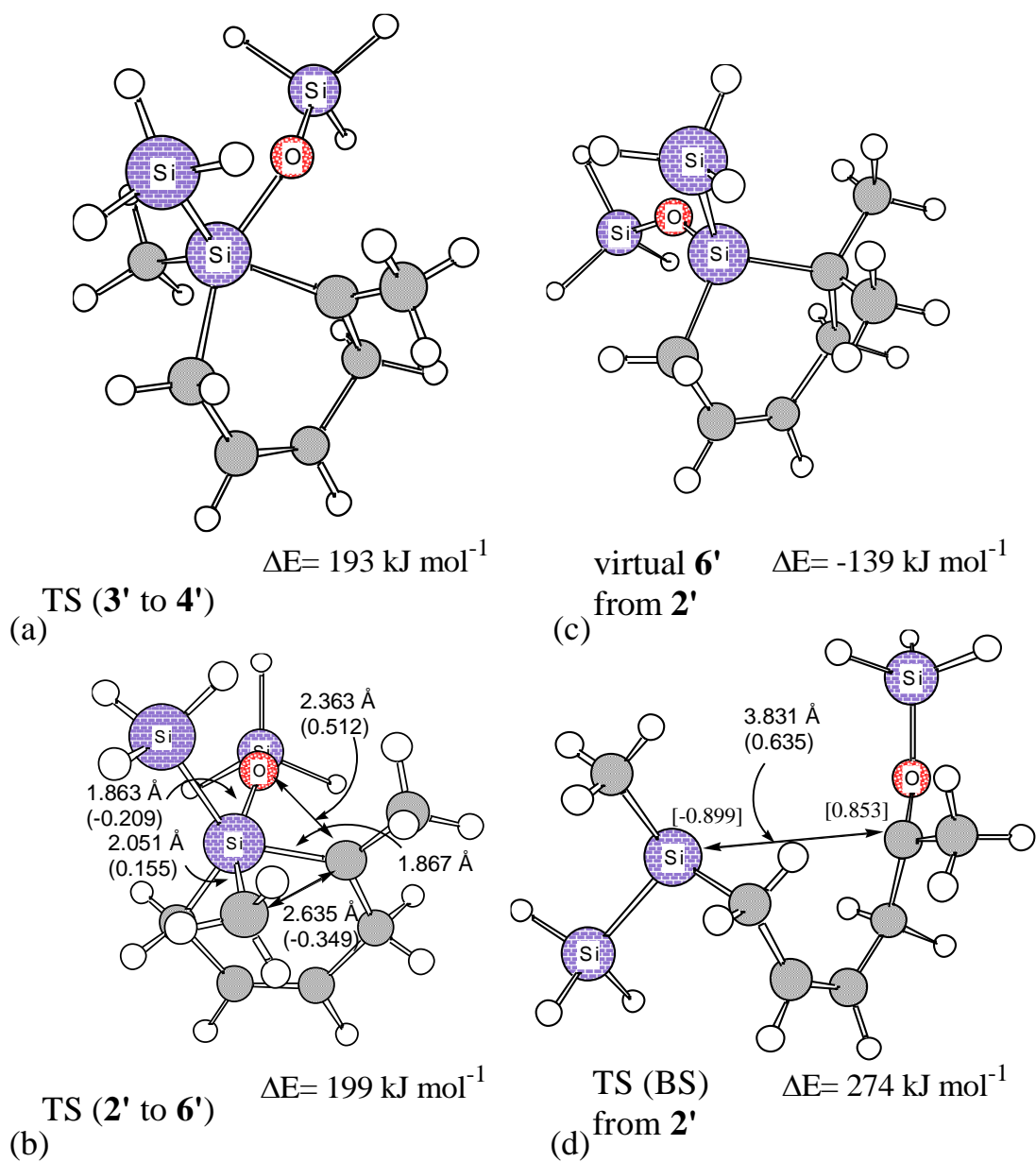


図 5-12. 簡易モデルを用いて計算した最適化構造：(a) TS (**3'** to **4'**)、(b) TS (**2'** to **6'**)、(c) **2'**から生成する仮想生成物 virtual **6'**、(d) **2'**の Si-C 結合が切断する反応の TS (BS: biradical species)。 ΔE は、TS 構造や生成物の相対エネルギーを反応物のエネルギーを基準にして表したもの。

を示している。**3'**から**4'**に至る反応の TS を 図 5-12(a)に示す。生成物の構造は上述の**4'**と同じ構造であるが、鏡像異性体である。**2'**からシラシクロヘキサ-4-エンを生じる異性化反応は**3'**から**5'**に変化する反応と似ているが、**5'**は得られず新たな生成物**6'**が得られる。**2'**から**6'**への変化の TS は TS(**2'** to **6'**)と表示し、構造を 図 5-12(b)に示す。仮想の生成物、virtual **6'**の構造は 図 5-12(c)のようになった。TS(**2'** to **6'**)のエネルギーは、上述の3つの反応よりも明らかに高い。この結果は、実験的に生成物**6**は検出されないことと一致する。

2'の異性化によって**5'**が生じる反応が起こるためには、六員環の Si—C 結合がラジカル開裂しなければならない。一旦、環の Si—C 結合が切断されると、ケイ素原子上のメチル基とシリル基、そして炭素原子上のメチル基とシロキシ基が自由に回転できるようになる。ケイ素原子上のメチル基とシリル基が回転した後 Si—C が再結合すると、明らかに**3'**が生成する。従って生じた**3'**が上述したように異性化して**5'**に変化するという経路が考えられる。図 5-12(d)は Si—C 結合がラジカル開裂する反応の TS を示す。この TS の電子構造はスピン分極解として得られた。

図 5-13 に示すように、全ての TS エネルギーを簡易およびリアルモデルで比較した。リアルモデルを用いて TS(**2** to **4**)、TS(**3** to **4**)、TS(**3** to **5**)、TS(**2** to **6**)、そして環 Si—C 結合がラジカル開裂して生じる TS(**2** to biradical 種(BS))を計算したところ、それぞれ 188、191、192、201、204 kJ mol⁻¹であった。五つの TS のエネルギーを比較すると、後者2つの TS は前者3つの TS より値が大きい。さらに定量的な議論をするために「しきいエネルギー」を定義した。これはエネルギーが低い TS(**2** to **4**)、TS(**3** to **4**)、TS(**3** to **5**)の中で最もエネルギーが高いものと、エネルギーが高い TS(**2** to **6**)、TS(**2** to BS)の中で最もエネルギーが低いものの差である。算出された「しきいエネルギー」は、簡易モデルでは 6 kJ mol⁻¹、リアルモデルでは 9 kJ mol⁻¹であった。この差は、定性的には実験結果と一致するものの、定量的に説明するには小さ過ぎる。

そこで frequency 解析を行って Gibbs エネルギーを求め、さらに MP2 計算も行った。Gibbs エネルギーの計算では TS(**2** to BS)が他の TS よりも安定となる結果が得られた。しかし、ここでも「しきいエネルギー」が実験結果の説明ができるように改善されることはなかった。TS(**2** to BS)は開環構造で、Si—C の距離は簡易モデルで 3.8 Å、リアルモデルで 4.2 Å である。スピン密度は主にケイ素原子と炭素原子に局在化している。リアルモデルにおいて、TS(**2** to BS)の相対的安定性は簡易モデルに比べて著しく増加している。ラジカル種の安定性が B3LYP 関数では過剰に評価されているように感じられる。さらに TS(**2** to BS)のような開環構造ではエントロピー補正がより大きくなるようである。そこで、B3LYP 関数で最適化した TS 構造について MP2 で再計算したところ、TS(**2** to BS)のエネルギーは、他に比べてかなり高くなった。「しきいエネルギー」も 19 kJ mol⁻¹と大きくなった。これらの結果は、**3**は**4**と**5**を生成し、**2**からは**4**のみが得られるという実験結果とよく一致する。

一連の反応についてまとめると、*cis*-2-トリメチルシロキシ-1-トリメチルシリル-1-シラシクロヘキサ-4-エン **2** を 250°C で加熱すると、dyotropic 転位を起こし、環縮小生成物シリル置換シクロペンタ-3-エン **4** のみが生成する。反応混合物中にシラシクロヘキセニル環上のトリメチルシリル基と *t*-ブチル基が交換した *trans*-2-*tert*-ブチル-1-トリメチルシロキシ-1-シラシクロヘキサ-4-エン **6** は検出されなかった。*trans*-2-トリメチルシロキシ-1-トリメチルシリル-1-シラシクロヘキサ-4-エン **3**を同様に加熱すると、2種類の生成物、**4**と *trans*-1-トリメチルシロキシ-2-トリメチルシリル-1-シラシクロヘキサ-4-エン **5** が生成した。

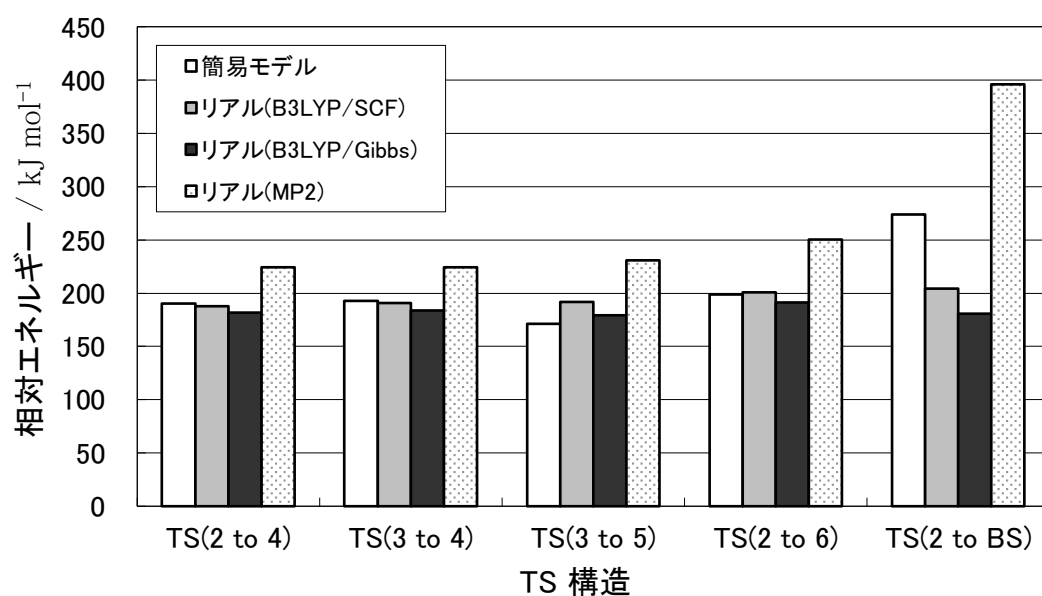


図 5-13. 簡易モデルとリアルモデルを用いて算出された五つの TS エネルギーの比較。振動数解析によって求められた SCF エネルギー、Gibbs エネルギーと MP2 エネルギーを示す。MP2 エネルギーは B3LYP で最適化した構造について single point 計算することにより求めた。簡易モデルを表すプライム記号(')は省略している。

理論計算で TS のエネルギーを比較した結果、**3**は**4**と**5**を生じるが、**2**は**4**のみを生じることが示された。これは実験結果と非常に良く一致する。しかし、反応が起こるか起こらないかの境目はかなり微妙である。今回の B3LYP を用いて構造最適化し、MP2 法で single point エネルギー計算を行うという方法が「しきいエネルギー (反応が起きるか起きないかを判断するエネルギー差)」の値として 19 kJ mol^{-1} を与え、実験結果を最も良く説明した。

このように、計算法によって TS エネルギー差に変化が現れる要因について調べるため、簡易およびリアルモデルでの TS(2 to 4)、TS(3 to 4)、TS(3 to 5)、TS(2 to 6)、TS(2 to BS) について再計算した結果を図 5-14 に示す。リアルモデルについては B3LYP 法で最適化した後、その構造を用いて、MP2 法と HF 法で 1 点計算を行った。今回、MP2 法の他に HF 法の結果も載せた理由は、MP2 法で実験結果が説明できた理由が DFT 法とは異なる電子相関の取り扱いによるものか、あるいは、それ以前に DFT 法とは異なる交換相互作用の取り扱いによるものかを見極めるためである。B3LYP 法では起きる反応の TS(3-4) と起きない反応の TS(2-6) のエネルギー差が 2.4 kJ mol^{-1} しかなかったが、HF 法レベルで既に 8.9 kJ mol^{-1} に拡大した。MP2 法ではこの差はさらに広がり、 13.9 kJ mol^{-1} となった。この結果から判断して、実験結果と一致する計算結果を得るには非局所的な交換相互作用が不可欠であることがわかる。

5 - 4 結論

有機ケイ素化合物の反応について、嵩高い置換基を立体的に小さな置換基に置き換えた簡易モデルを作成し、DFT 計算することによって、反応機構を示すことができた。簡易モデルの反応経路を基にして、本来の構造のリアルモデルに戻し計算を行った結果、簡易モデルとほとんど同じ結果が得られた。これは、反応機構の全体像は簡易モデルで計算可能であると同時に、置換基の種類によって反応の生成物が異なるという実験結果をあまり反映していないことを意味する。しかし、反応中に開環構造が現れる系については、MP2 法でラジカル種のエネルギー計算を行うことによって、TS エネルギーの評価が改善されることを見出した。さらに調べてみると HF 法でも同様の傾向が見られたので、これは DFT 法とは異なる交換相互作用の取り扱いによるものと理解できる。実験結果と一致する計算結果を得るには、非局所的な交換相互作用が不可欠であることがわかった。

シレンとケテンの合成反応は、多くの結合が変化するため、その経路は複雑であった。いくつかの反応経路が考えられたので、置換基の影響が説明できない計算結果を改善しようとしたときに、他の反応経路の可能性も探したが、結局、いずれにしても片方の反応には大きなエネルギーを要するメチル基移動が必要であるため、TS エネルギーだけでは説明できないという結論に終わった。それでも、経験的に予想された主な中間体を經由する反応機構を理論計算で示すことができたのは、一つの成果である。置換基一つで反応経路が枝分かれし、他方には決して進まないというのは非常に興味深い現象なので、そのしくみを解明したいところであった。シラクロヘキセンの選択的な異性化反応については、TS エネルギーの比較で説明できたと考えている。分離不可能な cis, trans 構造異性体を混合物のまま反応させるという実験が研究対象であったが、遷移構造と反応機構を示すことにより、実験結果を説明することができた。

シレンについては、その合成法や反応性の研究は数多くなされているが、実験によるもので、理論計算で反

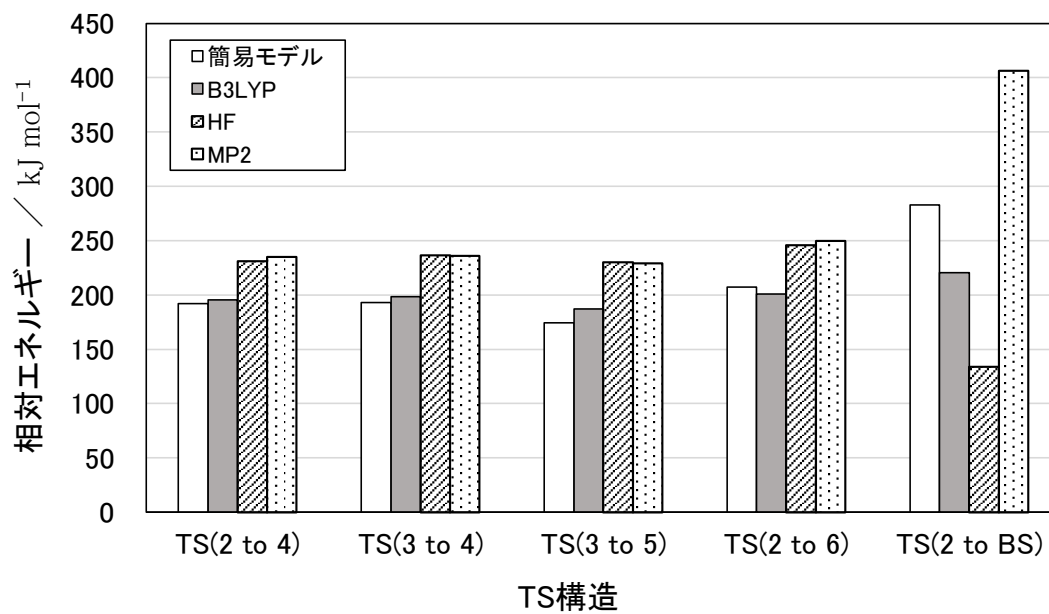


図 5-14. 五つの反応経路の TS エネルギーの比較。簡易モデルは BLYP、リアルモデルは B3LYP で構造最適化している。リアルモデルについては、HF 法、MP2 法でも TS エネルギーを計算。簡易モデルを表すプライム記号(′)は省略している。

反応機構を調べた報告はほとんど無い。少なくとも本研究と同じ反応を検討した報告は無いので、シレンの特性を研究する新たな一歩になったと考える。反応サイトから離れた位置にある置換基の影響を再現できなかったことは、ポテンシャルエネルギー面の方法が万能では無いことを示している。反応機構そのものが変化する可能性も考慮し、別の反応機構も探したが、現在までには見つけられていない。この反応機構で、置換基により選択性が変わることを示すためには、ポテンシャルエネルギー面の反応座標に直交する方向での反応経路の広がりのような量を計算に取り入れる必要があると思われる。つまり、ポテンシャルエネルギー面の底から、一定の高さのエネルギーまでの反応経路の断面積のような量である。これは、分子動力学で扱うトラジェクトリーの概念に近いと考えられるので、分子動力学的取り扱いにより結果が改善されることが期待される。

第 5 章の参考文献

- (1) (a) Brook, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 21. (b) Brook, A. G. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 15. (c) Müller, T.; Ziche, W.; Auner, N. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z. Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol 2, Chapter 16. (d) Brook, A. G.; *ibid*, Chapter 21. (e) Morkin, T. L.; Leigh, W. J. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 129. (f) Morkin, T. L.; Owens, T. R.; Leigh, W. J. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Rappoport, Z. A.; Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 2001; Chapter 17.
- (2) (a) Brook, A. G.; Harris, J. W.; Lennon, J.; Els Sheikh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979** *101*, 83. (b) Brook, A. G.; Nyburg, S. C.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Gutekunst, G.; Krishna, R.; Kallury, M. R.; Poon, Y. C.; Chan, Y.-M.; Wong-Ng, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667.
- (3) (a) Ishikawa, M.; Matsui, S.; Naka, A.; Ohshita, J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3836. (b) Naka, A.; Ishikawa, M. Matsui, S.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 5759. (c) Naka, A. Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 248. (d) Naka, A.; Ikadai, J.; Motoike, S.; Yoshizawa, K.; Kondo, Y.; Kang, S.-Y.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2033. (e) Yoshizawa, K.; Kondo, Y.; Kang, S.-Y.; Naka, A.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 3271.
- (4) (a) Brook, A. G.; Chiu, P.; McClenaghan, J.; Lough, A. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 3292. (b) Ohshita, J.; Masaoka, Y.; Ishikawa, M. *Organometallics* **1991**, *10*, 3775; **1993**, *12*, 876. (c) Bravo-Zhivotovskii, D.; Brande, V.; Stanger, A.; Kapon, M.; Apeloig, Y. *Organometallics* **1992**, *11*, 2326. (d) Apeloig, Y.; Bendikov, M.; Yuzefovich, M., Nakash, M.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Bläser, D.; Boese, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228. (e) Krempner, C.; Oehme, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, C7. (f) Krempner, C.; Reinke, H.; Oehme, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1615.
- (5) (a) Brook, A. G.; Chatterton, W. J.; Sawyer, J. F.; Hughes, D. W.; Vorspohl, K. *Organometallics* **1987**, *6*, 1246. (b) Milnes, K. K.; Baines, K. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2392.
- (6) Brook, A. G.; Baumegeger, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, C9.
- (7) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (8) Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- (9) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- (10) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372.

- (11) Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Pople, J. A. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1992**, *26*, 319.
- (12) (a) Naka, A.; Ishikawa, M.; Matsui, S.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 5759. (b) Naka, A.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 248. (c) Naka, A.; Ikadai, J.; Motoike, S.; Yoshizawa, K.; Kondo, Y.; Kang, S.-Y.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2033. (d) Yoshizawa, K.; Kondo, Y.; Kang, S.-Y.; Naka, A.; Ishikawa, M. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3271. (e) Shiota, Y.; Yasunaga, M.; Naka, A.; Ishikawa, M.; Yoshizawa, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 4744. (f) Naka, A.; Ohnishi, H.; Ohshita, J.; Ikadai, J.; Kunai, A.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 5356. (g) Naka, A.; Motoike, S.; Senba, N.; Ohshita, J.; Kunai, A.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2750. (h) Naka, A.; Senba, N.; Motoike, S.; Fujimoto, H.; Miura, T.; Kobayashi, H.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5641. W.J. Leigh, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 453.
- (13) (a) Milnes, K. K.; Jennings, M. C.; Baines, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2491. (b) Milnes, K. K.; Baines, K. M. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 307.
- (14) (a) Auner, N.; Mohseni-Ala, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4677. (b) Yan, D. C.; Thomson, M. D.; Backer, M.; Bolte, M.; Hahn, R.; Berger, R.; Fann, W.; Roskos, H. G.; Auner, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8625.
- (15) Tong, H.; Eklof, A. M.; Steel, P. G.; Ottosson, H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, *811*, 153.
- (16) (a) Ishikawa, M.; Matsui, S.; Naka, A.; Ohshita, J. *Main Group Chemistry* **1996**, *1*, 219. (b) Naka, A.; Ueda, S.; Ohshita, J.; Kunai, A.; Miura, T.; Kobayashi, H.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2922.
- (17) (a) Berry, M. B.; Griffiths, R. J.; Sanganee, M. J.; Steel, P. G.; Whelligan, D. K. *Org. Biomol. Chem* **2004**, *2*, 2381. (b) Sanganee, M. J.; Steel, P. G.; Whelligan, D. K. *Org. Biomol. Chem* **2004**, *2*, 2393. (c) Sellars, J. D.; Steel, P. G. *Org. Biomol. Chem* **2006**, *4*, 3223. (d) Hughes, N. I.; Pullin, R. D. C.; Sanganee, M. J.; Sellars, J. D.; Steel, P. G.; Turner, M. J. *Org. Biomol. Chem* **2007**, *5*, 2841. (e) Pullin, R. D. C.; Sellars, J. D.; Steel, P. G. *Org. Biomol. Chem* **2007**, *5*, 3201.
- (18) Ottosson, H.; Steel, P. G. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 1576.
- (19) (a) Reetz, M. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 129. (b) Reetz, M. T. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2189; *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33. (c) Fassler, J.; Bienz, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 4704. (d) Kira, M.; Iwamoto, T. *In the Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3; Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds.; Wiley: Chichester, **2001**; Chapter 16. (e) El-Sayed, I.; Guliashvili, T.; Hazell, R.; Gogoll, A.; Ottosson, H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1915. (f) Cho, S. G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 25. (g) Yu, Y. M.; Feng, S. Y. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 12463.
- (20) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M.

W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

第6章 総括と展望

本論文は、触媒化学および有機ケイ素化合物の反応の分野で得られた実験事実を、クラスターモデルの DFT 計算を用いた理論化学的手法で解析したものである。化学反応の反応物と生成物の構造については近年の分析方法、特に分光学的技術の発達によって正確な情報が原子分子レベルで得られるようになったが、反応機構そのものを調べる場合、従来の実験的手法では不安定な遷移状態を捉えることは難しいため、予想することはできても確信を持つのは難しい。その点、物質の電子状態から化学反応の反応座標を算出できる理論計算は、反応機構を検討するのに有効な手段である。本論文で用いた計算的手法は、理論的には新しいものではないが、最近のハードウェアの進歩とソフトウェアの整備により、本研究が可能になったことも事実である。ハードウェアの進歩としては、CPU のマルチコア化の影響は大きい。Gaussian というソフトウェアがいち早く、これに対応したことにより、以前では4つの筐体をハブで接続して行っていた並列化計算が、一台の卓上 PC で可能になった。ソフトウェア的な面としては、高精度汎関数の開発がある。本研究では、遷移状態の探索と極限的反応座標による反応経路の同定という計算を多くのテーマについて行っている。極限的反応座標については 1975 年に発表され、その後、主要なソフトウェアに組み込まれているが、遷移金属を含む系について、これらの計算がルーチンワーク的に行えるようになったのは、モデルコアポテンシャルの整備と、それを用いてエネルギーの解析的二次微分が算出できるようになったことが大きい。

現在、密度汎関数法は最も簡便に実験結果との良い一致が得られる計算手法であるが、その欠点もいくつか指摘されている。一つは長距離の交換相互作用をうまく記述できないことである。これはバンドギャップの過小評価、解離ポテンシャルの非物理的な振る舞い、活性化エネルギーの過小評価、共役系の分極率の発散、電荷移動およびリユードベリ励起エネルギーの過小評価に繋がる。また、分散力などの弱い相互作用の記述が悪いことも欠点の一つに挙げられる。このように、密度汎関数法は、計算結果と実験結果の整合性を目指して次第に改良されている過程にある。本研究においても完全には実験結果を再現できない部分もあったが、その長所短所を考慮しながら、いくつかの無機および有機ケイ素化合物の化学反応に適用し、実験結果との比較を通して化学反応の機構を電子構造論に基づいた説明をすることを試みた。

第2章のエチレン水素化反応では、安定な吸着構造である di- σ 型と π 型 C_2H_4 に注目して研究を行った。DFT 計算に用いたのは LanL1DZ と LanL2DZ 基底関数、また Pt のクラスターモデルとしては Pt_7 と Pt_{10} の2種類を用意した。計算を行った結果、清浄な Pt 表面を初めに満たすのは吸着エネルギーが大きくエネルギー的に有利な di- σ 結合の C_2H_4 である。そして表面 C_2H_5 が生成する第1水素化反応と C_2H_6 が生成する第2水素化反応の活性化エネルギーを求めると後者の方が大きく、律速段階だと考えられることがわかった。しかしながら実際の反応で起こり得る状況を考えると少し様子が異なることが推測される。まず Pt 表面には様々な共吸着物質があり、その場合 π 吸着 C_2H_4 の方が空間的に有利となる。実験的に π 吸着 C_2H_4 は検出されなかったが、反応が素早く進行しているため分光分析で測定できなかった可能性がある。律速段階である第2水素化反応の活性化エネルギーについても、「hot spot reactant」の考え方を援用し、第1水素化反応での遷移状態から生成系に向かって放出されるエネルギーが吸着サイトを中心とした狭い領域に温存され、第2水素化反応に際して再利用されると考えると、活性化エネルギーは少なくて済むことになる。 Pt_7 クラスタと Pt_{10} クラスタの吸着エネルギーを比較したところ、 Pt_{10} の方が吸着構造によるエネルギー差が小さく

なった。またクラスターモデルは金属結晶の一部を切り出しているため、当然ながら白金—エチレンの結合エネルギーは、クラスターの edge と center などサイトによって算出される値が異なる。可能ならば大きなクラスターで edge の影響が無い条件で反応全体を調べるのが理想である。理論計算で得られるエネルギーの値は基底関数とクラスターモデルによって多少異なるが、反応機構についての一貫した見解を得ることができた。

第 3 章のギ酸分解反応は DFT 計算によって (1)bidentate から monodentate への変換、(2)monodentate の C—O 結合を回転軸とした回転、(3)H 原子の H—C 結合から O—H 結合への移動、(4)CO₂ 分子の脱着、という反応の進行に沿った構造とエネルギーの変化を表すことができた。しかし最終的に CO₂ が脱着する様子は、正確には得られなかった。これはクラスターモデルが小さいため、Ni—O 結合が切れて CO₂ が離れようとしても (NiO)₄ クラスターの側面に CO₂ が回り込んでしまい、正確な構造が得られなかったためである。また、垂直配位の bidentate と monodentate については基底関数 6-311G と 6-311G**を用いて調和振動数を計算し、重水素による実験値と比較したところ良い一致が得られた。但し monodentate の C—D 伸縮振動については実験値と異なる傾向を示した。これは遠距離からの静電ポテンシャルや電場勾配など、計算では考慮されていない因子によるものと思われる。

第 4 章では、燃料電池のカソード上で進行する酸素還元反応 (ORR) を五つの素反応に分け、それらの平衡電極電位を DFT 計算による簡便な方法で算出した。研究対象として、標準的な電極材料である白金と、新しい金属フリーの電極触媒である窒素置換炭素を取り上げた。

白金電極については、酸素還元反応のようなカソード反応では、イオン化ポテンシャル (IP) が電極電位に近似的に等しいと考えられることを用いて平衡電極電位を算出した。還元素反応 $Ox + H^+ + e^- \rightarrow Red$ の反応エネルギーを E_R 、酸化体のイオン化ポテンシャル ($Ox \rightarrow e^- + Ox^+$) を IP とする。反応エネルギーを SHE 基準 ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 反応の電位の絶対エネルギーを 4.6 V とした) に変換し、DFT 計算によって求めた IP で補正することにより電極電位を近似することができる。この計算では金属クラスターの下部にハロゲンやアルカリ金属原子を置いたり、またはベンゼン環を置き、その水素原子を同様のヘテロ原子に置換することによって金属クラスターの電位を変化させるという手法を考案した。このようにして電極電位 (U_{el}) の異なる金属クラスター上で 5 種類の還元素反応のエネルギー (E_R) を算出し、 $E_R = 0$ の時の U_{el} を平衡電極電位とした。五つの電極素反応のうち、平衡電極電位が ORR (1.23 V) より低く、過電圧に寄与する可能性があるものは、 $O_2 \rightarrow OOH$, $OOH \rightarrow HOOH$, $OH \rightarrow H_2O$ の三つであることがわかった。このうち $OOH \rightarrow HOOH$ については負の平衡電極電位を持ち、この還元反応はほとんど起こらないと考えられるので、残る OOH と H_2O の生成反応が過電圧に寄与する可能性が示唆された。

窒素置換炭素電極については、N-置換コロネン (C₂₃NH₁₂)、N-置換サーカムピレン (C₄₁NH₁₆)、N-置換コアニュレン (C₁₉NH₁₀) をクラスターモデルとして用いて DFT 計算を行った。クラスター上の吸着サイトを調べたところ、O₂ の吸着エネルギーが大きいサイトはスピン密度が高いという相関関係が明らかとなった。O₂ の吸着エネルギーが大きいサイト 2 種を活性吸着サイトとして検討することにした。ここでは、より経験的な熱化学サイクルを用いた方法で電極電位を評価した。この評価法では、還元反応が溶液中で起こるときの標準電位 (実験値) と、DFT 計算で求めた酸化体、還元体の電極表面への吸着エネルギー ($E_{ads}[Ox]$, $E_{ads}[Red]$) を用いて、平衡電極電位 U_{el} を算出する ($U_{el} = U_{sol} + E_{ads}[Ox] - E_{ads}[Red]$)。C₄₁NH₁₆ の活性な吸着サイトについて U_{el} を計算したところ、OH → H₂O 以外の素反応は Pt₁₀ よりも正電位側であった。これにより窒素置換

炭素電極の有望な性質が示された。

本研究ではPt₇またはPt₈クラスターの2原子を他原子に置換するか、Pt₁₀クラスターの下に仮想的なC₆X₆型分子を置いてPt₁₀クラスター部分のIPを変化させた。新しい展開として、還元素反応をPt₁₀クラスターと還元種 R 間の電荷移動の軌道相互作用と見做し、Pt₁₀部分の被占軌道および空軌道を0.1 または0.2 eV ずつ上昇させる「ローカルレベルシフト法」を考案した^{1,2}。Pt₁₀部分の軌道エネルギーが上昇すると R への電荷移動、すなわち還元反応が有利になり、軌道エネルギーが降下すると R からの電荷移動、すなわち酸化反応が有利になることを用いて、IP 変化法と同様に反応エネルギーと電極電位の関係から平衡電極電位を求めている。電位調節のための化学種を導入しなくても済む方法を確立できたこと、電気陰性度の差を利用した本研究の方法も近似的には正しいことが示唆された。

ORR は、酸素分子の触媒表面への吸着に始まり、O—O 結合の切断、プロトンと電子の付加による還元反応など、何段階もの反応を経て水分子が生じる複雑な反応である。加えて電極反応であることから、溶媒・触媒表面の構造・共吸着分子・電極電位など多くの要因が影響するため、実際に起こっている反応のシミュレーションには大規模計算を必要とする。計算化学の発展の方向としては、そのようなシミュレーションに向くとされるが、小回りが利き、実用的な系に迅速に応用できるという意味では、本研究のような簡潔なモデルによる計算手法も有用であると思われる。

第5章では有機ケイ素化合物であるシレンに関する反応について研究を行った。

シランとジフェニルケテンの熱反応の結果生じる生成物は、置換基によって異なることに注目し、その反応機構を解明した。今回行った計算レベルでは、シランの置換基 *tert*-ブチル・アダマンチル・メシチルによって生成物が異なるという実験結果を遷移状態のエネルギーの違いによって説明することはできなかったが、反応中の構造変化に関する多数の情報を得ることができた。すなわち、まずシランを加熱すると生じるシレンの Si=C 二重結合とケテンの C=O 基が[2+2]環化付加して四員環化合物シロキセタンが生成し、次に環を縮小して三員環シラシクロプロパンを生成する。さらに三員環化合物シラシクロプロパンが環拡大する時に、シレンの二重結合を持つCに結合している置換基の種類により、四員環シラシクロブテン (6) またはシロキセタン (8) のいずれかが最終生成物として得られる。三員環から四員環に変化するまでの一連の反応中に環に結合している置換基が移動していくが、その交換過程にはいくつかのパターンが考えられる。中でも最も活性化エネルギーを要する素反応は、トリメチルシリル基のメチル基が外れて環内ケイ素原子上へ移動するメチル転位反応である。この反応はシラシクロブテン 6 が生成する反応に含まれるため、生成物 6 と 8 の生成経路を比較すると、エネルギー的には 8 生成反応の方が有利であるという結論に達した。

また、1-シラシクロヘキサ-4-エンの熱的挙動のうち、1-位と2-位の置換基の dyotropic 転位について調べたところ、熱異性化におけるエネルギーと構造の変化について多数の情報を得ることができた。DFT 計算により、実験結果と同じように1-シラシクロヘキサ-4-エンの *cis* 体から五員環、*trans* 体からは五員環と六員環が各々生成する反応機構を示すことができた。但し *cis* 体から六員環が生じる反応経路も活性化エネルギーに大きな差はなく、実際には五員環しか生成しないという事実を説明することはできなかった。そこで Gibbs エネルギーと MP2 single point 計算で得られた結果を比較したところ、MP2 による計算で得られた活性化エネルギーに 19 kJ mol⁻¹ の差が生じ、実験結果を満足する説明をすることができた。さらに調べてみると HF 法でも同様の傾向が見られたので、これは DFT 法とは異なる交換相互作用の取り扱いによるものと理解できる。実

験結果と一致する計算結果を得るには、非局所的な交換相互作用が不可欠であることがわかった。

以上のように、本論文では DFT 計算により、触媒反応と有機ケイ素化合物の反応機構を原子、分子レベルで電子構造論に基づいて解明した。但し、実験結果との対応という点では、クラスターモデルのサイズが小さいことによる影響や DFT 計算においても考慮されていない高次の電子間相互作用のために、完全には実験結果を再現できない部分もあった。しかしコンピュータの処理速度の増大により、以前よりも大きな分子の理論計算が可能になっていることは事実であり、また DFT 計算の精度も、今後の交換・相関汎関数の改良の恩恵を受けて向上し、ますます多様な条件の計算が、今より精密に行われるようになると思われる。

クラスターモデルのサイズについては、本研究を実施した当時は、遜色のないモデルと計算規模であったが、今では「小さなクラスターモデルによる計算」と見られることはやむを得ない。エチレンの水素化反応は Dewar-Chatt-Duncanson モデル以来しばしば研究の対象とされてきたが、2～3原子の小さなクラスターで全電子非経験 MO 計算を行うか、拡張 Hückel 法のような半経験 MO 法で扱われるかのどちらかであった。そもそも Hatree-Fock 法で金属クラスターを取り扱うこと自体が電子相関の観点から批判された。原子の内殻を近似できるモデルコアポテンシャルの方法が完成し、また、密度汎関数法が化学的精度に達して初めてこの計算は可能になった。現在では「小さなクラスターモデルによる計算」であるが、 d - σ 型および π 型吸着から表面エチル基を経由してエタンの生成までを同じモデルで計算し、遷移状態を同定し、エネルギー論を調べたことは、当時としては画期的な仕事であったと考える。また、ギ酸分解反応は、田丸グループの伝統的なテーマであるが、本研究の前後に同じテーマでの計算の報告はない。

もちろん精密な計算も必要となる。実験も計算も、後の時代になれば、より詳細な点まで調べることが可能になる。この研究全体の目的は、密度汎関数法とポテンシャルエネルギー面の方法で、無機・有機の代表的な化学反応の反応機構を調べることである。温度効果を含む分子動力学のような方法を用いなくても、静的な方法で多くの化学反応について、その反応機構の概要を知ることができる。しかし反応速度についての詳細なシミュレーションは、ポテンシャルエネルギー面の形状だけでは不十分であり、精密な計算による研究は今後の課題であると考ええる。

電極反応が通常触媒反応と異なる点は、反応エネルギーの他に電位という概念が含まれている点である。これをきちんと扱う計算も徐々に行われつつあるが、特別なプログラムコードを用いた大掛かりな計算が必要である。第4章で取り組んだのは、通常クラスターモデルで原子の電気陰性度を利用して HOMO のエネルギーを変化させて、還元反応が開始される平衡電位を算出する簡便な方法を考案したことである。この方法は特別なプログラムを必要としないので、多くの電極反応にすぐに応用できる点がメリットであるが、電位を変化させられる範囲が限られているという制限があることが判明した。このテーマについても、将来、第一原理分子動力学計算が普及すれば、研究室でのプレリナリー計算として、限定された意義を持つことになると思われる。

反応サイトから離れた位置にある置換基の影響を再現できなかったことは、ポテンシャルエネルギー面の方法が万能ではないことを示している。反応機構そのものが変化する可能性も考慮し、別の反応機構も探したが、現在までには見つけられなかった。もし、この反応機構で置換基により選択性が変わるといことが正しいとしたら、ポテンシャルエネルギー面の反応座標に直交する方向での反応経路の広がりのような量を計算に取り入れる必要があるだろうという結論に至った。つまり、ポテンシャルエネルギー面の底から、一定の高さのエネルギー

ギーまでの反応経路の断面積のような量であり、これは分子動力学で扱うラジエクトリー概念に近いと考えられるので、分子動力的取り扱いによる成果が期待される。実験との不一致の部分はあるが、一致した反応、一致しなかった反応のそれぞれについて、多くの素反応に分解し、遷移状態を同定し、局所安定構造との接続性を調べ、反応経路に沿った原子の移動過程を詳細にかつシームレスに解析した。活性化エネルギーの大小関係が置換基により反転しなかった点は残念であるが、このような詳細な研究は意義があった。実験結果を完全には説明できなかったが、静的なポテンシャルエネルギー面による解析でも、定性的には反応機構の概要を知ることができた。また、ポテンシャルエネルギー面による解析では不十分な例、つまりこの解析の限界を知ることができたことも、積極的な意味を持つと考える。現在でも多くの研究者がポテンシャルエネルギー面による解析を行っているので、それらの後続研究への警鐘の意味もあるからである。

シランクロアルケンの熱的挙動の研究では、計算方法(汎関数)を変えて実験結果との対応を試みた。ハイブリッド汎関数(B3LYP)では実験結果と完全には一致する結果が得られなかったが、MP2法を用いた場合、完全に実験傾向と一致したので、その理由を調べた。HF法でも計算して比較した結果、電子相関の違いではなく、交換相互作用の違いにより結果が改善したということが分かった。

この理論計算という手法は様々な研究分野で取り入れられ、今や研究課題の克服における一つの有用な手段となっている。特に反応経路を変えることによって化学反応を制御する触媒開発の分野では、その利用価値が高く評価され、触媒調整、分光法、計算機シミュレーションが迅速な開発のための三本柱と言われている。触媒反応の理論計算を行う時にまず決めなければいけないのは、触媒自体のモデルをどのように設定するかということである。触媒には遷移金属が含まれることが多く、一般的に多くの計算時間を要する。固体触媒の場合は結晶を切り出したクラスターモデルを作成するが、計算時間を考えると反応に関与する最低限のサイトを備える最少原子数を用いて結晶構造を代表させることとなる。このような考え方は、触媒反応が局所的な相互作用であるという一般的な理解から正当化されるが、周辺部の影響という問題が常につきまとっている。また、クラスター周辺部の原子の方が活性であることが多く、その結果、触媒表面の反応分子がクラスターモデルの外側に移動してしまうという不都合が度々起こった。クラスターサイズを大きくすることが望ましいが、計算時間だけの問題ではなく、それによりSCF計算が収束しなくなることがあり、常に計算精度と可能な計算機資源との妥協が要求される。しかし、ハードウェアの進歩を考えると、今後はもっと大きな結晶を切り出してクラスターモデルを作成することや、周期境界条件を課した方法での実際的な化学反応の計算も可能になると思われる。前者の場合、周辺の原子についてはポテンシャルで近似するような、かなり簡素化した取り扱いの手法が確立すれば、大きなクラスターの計算がより容易になると思われる。

また、反応機構を調べるときに評価が難しいのは溶媒の影響である。溶媒を連続誘電体モデルで表したPolarizable Continuum Model(PCM)法(self-consistent reaction field法の1つとしてGaussianに組み込まれている)は、静電相互作用が支配的な極性溶媒については有効であるが、非極性溶媒についてはその状態をうまく表すことができない。現時点で最良の方法はRISM-SCF法であると考えられている。溶媒分子の分布をOrnstein-Zernike方程式を用いて求め、溶質分子の電子状態を反映させた溶媒構造を統計的に得ることができる。ここでも当然計算量が増えるという難点があるが、液相中の反応を調べる時には必要な要素なので、今後、取り入れたい計算手法である。一番重要なのは化学結合が変化する分子の電子状態であるが、電解質溶液中の電気化学反応、極性溶媒中の有機合成反応のように溶媒が関与すると思われる

る反応については、溶媒を考慮した反応の解析が行うことができれば触媒の探索に大きく寄与できると思われる。実際に、第4章では、オキソニウムイオンや水クラスターの計算にPCM法を用いた。

周辺の影響も取り入れた計算として、現在盛んに研究が行われているのが分子動力学法(MD)によるシミュレーションである。ポテンシャルを決定する方法により、古典的と量子論的に分かれる。時間ステップごとに原子核に働く力を計算し、原子核を動かす。多くは三次元周期境界条件を使って計算する。量子論的MD法は、第1原理MD法あるいはCar-Parrinello法と呼ばれ、電子状態の最適化(SCF)と構造最適化を同時に行えるアルゴリズムを採用している。この方法を電気化学系へ応用した計算では、固液界面を含む基本セルを作成し、電位や電場の効果も印加できるように設計されている。別の化学反応のシミュレーションの方法としては、対象分子を含む反応サイトだけを量子力学的に扱い、残りを古典力学的に扱うQM/MM法がある。この方法では分子力学法の中で周囲の原子を古典的に扱うので、広い範囲から影響を反応サイトに取り入れることができ、溶液中の化学反応の解析には優れた方法である。遷移状態の探索と極限的反応座標というポテンシャルエネルギー面に基づいた解析が、まだ広く行われているが、上記の方法は今後の理論計算において広まっていくと思われる。

密度汎関数法とポテンシャルエネルギー面の方法で、無機・有機の代表的な化学反応の反応機構を調べることができた。全反応を可能な限り素反応に分解し、それぞれの素反応について遷移状態を同定した後、極限的反応座標の方法で遷移状態の前後にある局所安定構造と接続した。このようにして、1つの素反応の生成系が次の素反応の原系と一致することを確認しつつ、素反応を組み合わせることで全反応を再構成することにより、全反応過程において起こる原子移動とエネルギーの変化をシームレスに見ることができた。このような、分割、解析、再構成という手法が、ここで取り扱った、無機・有機の反応についても有効であったということ、論文の各章において示した。電子状態の計算によって化学結合の変化が推測され、遷移状態を経て反応物から生成物まで繋ぐことができる。実際の反応は計算された反応経路に必ずしも従うわけではないとはいえ、可視化されることは化学者にとって意義が大きい。実験者は常に反応機構を予想しながら研究を行っているのだが、その反応機構、特に原子移動と結合の解裂・生成を理論に基づいた検討の結果としてはっきりと示すことは、反応経路を感覚的にも理解する上で有用だと思われる。実験結果と計算結果が異なれば、新たな反応機構の解明に繋がり、また逆に計算結果により新たな反応経路の発見への道が開けるかもしれない。化学反応をより総合的に理解するためには、実験と計算化学が協力することが必要であるが、この一連の研究において、新しい協力研究の1つの具体的な形を確立できたと考えている。

今後の研究のスコープとしては、現在のより強力な計算機環境を活用して、以前の結果の普遍性を確認したいという思いはある。しかし最も興味があるのは、燃料電池の研究で考案したアイデアを発展させることである。金属電極上での水素還元反応(HRR)や酸素還元反応(ORR)は、既に多くの研究者により調べられているが、炭素材料以外の半導体電極についての研究は非常に少ない。さらに最近では、金属錯体を半導体電極に担持し、光照射下で光触媒の作用と併せて基質分子の酸化・還元を研究する例が増えてきた。このような系は多く存在するので、一々大がかりな計算を実行するには時間がかかり過ぎる。そこで本研究で考案した、素反応に分解して平衡電位を見積もる方法を適用して、すばやく反応系の概要を知ることは十分に意味があると考えられる。

計算モデルについては、周期境界条件を課したモデルが必ずしも実験条件に近い訳では無く、また、化学

反応の局所性を考えれば、単にクラスターサイズを大きくすることは、数値に依存した研究になる可能性もある。理想的には、周辺部を補正したクラスターモデル、あるいはクラスターモデルを周期モデルに埋め込んだ「embedding 法」のような計算モデルを新たに考案したいと考えている。

第6章の参考文献

- (1) 第114回触媒討論会A(2014年9月)「新しい相互作用分析法の開発と触媒反応系への応用」
- (2) 第115回触媒討論会B(2015年3月)(発表予定)「ローカルレベルシフト法を用いた電極反応のDFT計算」

謝辞

本研究は 京都工芸繊維大学 小林 久芳 教授 のご指導の下に行いました。小林先生は計算プログラム Gaussian の手ほどきを始め、私に量子化学への理解を促してくださいました。小林先生の研究室に通う研修期間の後は、計算環境を整えていただき、自宅でマイペースに研究を進める私に辛抱強く助言をしていただきました。心より感謝しております。そして、そもそも会社を退職した私を再び研究の道へ導いてくださり、本論文に取りかかるきっかけを作ってくださいました 東京大学 堂免 一成 教授 には学生時代から長い間お世話になり、大変ありがたく、感謝の気持ちで一杯です。

また、第 2・3 章の固体触媒表面の反応は当時東京工業大学大学院の堂免研究室、第 4 章の燃料電池正極反応は長崎総合科学大学 山邊 時雄 教授、第 5 章の有機ケイ素化学反応は 広島大学 石川 満夫 名誉教授 と 倉敷芸術科学大学 仲 章伸 教授 に実験データのご協力をいただき、反応機構についてのご助言をいただきました。まことにありがとうございました。

最後に、たった 4 年足らずでしたが、私の企業における研究活動を采配していただき、「再び科学の研究に携わりたい気持ちがあるなら、科学との繋がりを途切れさせないように」との一言をかけてくださった三菱化学株式会社(当時)の上司 五十石 清 氏 に御礼申し上げます。

2015 年 5 月