

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成22年度採択分

平成25年5月31日現在

研究課題名（和文） **d-電子複合系の理論化学：新しい高精度
大規模計算法による微視的理解と予測**

研究課題名（英文） Theoretical Study of Complex Electronic Systems
Including d-Electrons: Fundamental Understanding
and Prediction by New Electronic Structure
Calculation Method for Large Systems

研究代表者
榎 茂好 (SAKAKI Shigeyoshi)
京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員



研究の概要：遷移金属元素や高周期典型元素を含む複合電子系は複雑で柔軟な電子状態を持つことから、触媒や機能分子として様々な分野で重要な役割を果たしている。本研究では、高精度大規模計算法を開発し、それらの理論計算を行い、構造、電子状態、分子物性、反応性を電子論的に解明し、反応や物性を理論的に予測する。

研究分野：基礎科学

科研費の分科・細目：化学・物理化学

キーワード：電子状態理論、計算化学、d電子、遷移金属化学、複合電子系

1. 研究開始当初の背景

(1) 遷移金属錯体は触媒や精密合成試薬などとして重要な役割を果たして来た。また、光吸収・発光、スピン転移などの分子物性は多様な応用が可能と期待されて居る。それらの興味ある構造、結合性、分子物性や反応性・触媒作用は遷移金属元素を含むd電子複合系の複雑で柔軟な電子状態によるものと考えられ、理論的研究に対する期待も大きかった。

(2) しかし、多くの理論的研究は密度汎関数理論によるものであり、多くの成果を上げてはいたが、遷移金属元素を含む複合系の全てを正しく理解するには至っていなかった。例えば、多核錯体の金属間多重結合やMetal-organic Framework(MOF)への気体分子吸着などの諸問題は解決が待たれて居た。

(3) 理論的方法論的な面から考えると、DFT法は様々な汎関数が提案されていたが、いずれも万能では無い。波動関数理論は精度では優って居たが、大規模系への応用と言う観点からは適用に制限が大きい。従って、遷移金属元素を含むような大きな系の高精度計算法の開発が求められている。同時に、d-電子複合系の柔軟で複雑な電子状態は溶媒や結晶などの外的因子の効果を正しく取り込む必要もある。しかし、それらの考慮は、不十分なままであった。

2. 研究の目的

(1) d-電子複合系のように複雑で柔軟な電子状態を有する大規模系の高精度電子状態計算を行うために、(1)ハイブリッド型高精度

大規模電子状態理論計算法を開発し、(2)複雑な電子状態を有する多核金属錯体の構造と結合性、電子状態の理論的研究、(3)遷移金属元素や高周期元素の単結合および多重結合の理論的研究、(4)遷移金属錯体による触媒反応の理論的研究を行なう。以上を通して、d電子を中心とする複合電子系の化学の本質を解明し、予測を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ハイブリッド型高精度大規模電子状態理論計算法の開発：置換基や配位子のフロンティア軌道エネルギーを再現する有効ポテンシャルを開発し、高精度CCSD(T)計算を大規模系に対して行う。また、分散相互作用の2段階評価法やQM/MM法や統計的な考えを用いて溶媒和や結晶場の効果を取り込む方法を開発し、応用する。

(2) MP2法の高速化および複雑な電子状態の完全CI計算を可能とするモンテカルロ法の開発を行う。

4. これまでの成果

(1) ハイブリッド型高精度大規模計算法の開発：大きな配位子の電子状態をモデル系で表わすため、フロンティア軌道エネルギー再現有効ポテンシャルを開発した。d-電子複合系では柔軟な電子状態により、溶媒など周囲の状況により電子状態が容易に変化する。溶媒効果を効率良く取り込むための3D-RISM法が既に知られているが、静電相互作用の精度の問題、必要な計算時間などから遷移金属錯体には適用されていなかった。そこで、効果的に静電相互作用を取り込む方法と、それに

基づく 3D-RISM-SCF 法を開発し、大規模な遷移金属錯体への適用を可能とした。遷移金属錯体の分子性結晶は、研究が未着手であるが、分子物性の解明と応用には重要な研究対象である。本研究では分子性結晶の QM/MM 法を開発し、結晶構造の再現に成功した。また、分散力を近似的に、かつ、高精度に計算する電子相関 2 段階評価法を開発した。

$$BE(MP2.5) = BE(HF) + \sum_i \sum_j \{BE_{ij}(MP2.5) - BE_{ij}(HF)\}$$

BE は分子間相互作用による安定化、 BE_{ij} は分子 i と j の間の分子間相互作用である。これらに使用可能な MP2 法の高速化にも成功した。

(2) 複雑な電子状態を有する多核金属錯体の構造と結合性、電子状態を解明：一例として逆サンドイッチ型 2 核金属錯体の多様なスピン多重度を d 電子数の観点から解明し、また、3d, 4d の相違を明らかにした。また、 d^{10} 電子配置を持つ Cu(I), Au(I) の三核錯体や Pt(II) と Cu(I), Ag(I), Au(I) からなる多核錯体の基底および励起状態の構造、結合、発光特性の解明と metallophilic 相互作用の評価と解明に成功した。

(3) 遷移金属元素や高周期元素の単結合および多重結合の理論的研究：遷移金属と高周期典型元素の結合を持つ化学種の構造と結合性、分子物性を解明し、また、新しい遷移金属-高周期典型元素複合系の理論先導的予測を行った。例えば、最近注目されている Metal-Organic-Framework (MOF) への気体分子吸着の安定化エネルギーや分子吸着によ

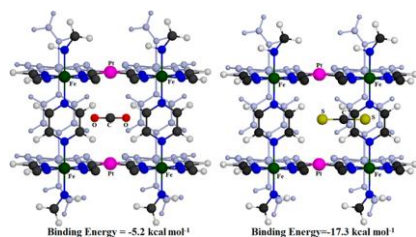


図 1. Hoffmann 型 MOF への CO_2 (左) CS_2 (右) の吸着位置

るスピン状態変化を理論計算から解明した。高周期典型元素化学種についても、超配位 Si 間の結合の存在を見出し、また、遷移金属と高周期典型元素との組み合わせは従来と異なる構造と電子状態を示すことを明らかにした。金属内包フラーレンについては構造とその特性を電子状態から解明した。

(4) 遷移金属錯体による触媒反応の理論的研究と予測：重要な素反応である σ 結合活性化反応を取り上げ、これまでの理解とは異なる反応、例えば、求核攻撃型反応、低スピン型カップリングを経る反応などについて、電子論的理解を達成し、また、溶媒和の重要性を解明した。触媒反応としては、パラジウム (II) 錯体による芳香族化合物の直接的クロ

スカップリング反応、金属ポルフィリンによるオレフィンのエポキシ化反応、Ni(0)-ボロン錯体による水素化反応などの全触媒サイクルを解明した。

5. 今後の計画

(1) 高精度大規模計算法の開発：これまで開発してきたハイブリッド型高精度大規模計算法を、周囲の電荷分布などを取り込み、溶媒効果については MD 計算も使用して、電子状態計算への取り込みを行い、完成させる。後者については、溶媒そのものが基質となる反応への適用も可能とする。

(2) d-電子複合系の理論化学研究：遷移金属と高周期典型元素化学種の相互作用の総合的理解を達成する。また、金属多重結合のような擬縮退系の反応過程や d-電子複合系の新規反応の微視的理解と予測を行う。

(3) 遷移金属錯体の触媒反応の理論化学研究：これまで研究例が乏しい第一遷移周期金属錯体や高周期典型元素化合物による触媒サイクルの詳細を理論計算から解明し、理論先導的予測を行う。

6. これまでの発表論文等

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

(1) Theoretical Study of Reactivity of Ge(II)-hydride Compound: Comparison with Rh(I)-hydride Complex and Prediction of Full Catalytic Cycle by Ge(II)-hydride, N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

(2) Absorption of CO_2 and CS_2 into the Hofmann-Type Porous Coordination Polymer: Electrostatic versus Dispersion Interactions, M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4840-4849 (2013).

(3) Mechanistic Study of the Diels-Alder Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene: Reaction of $La@C_{82}$ with 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene S. Sato, Y. Maeda, J. -D. Guo, M. Yamada, N. Mizorogi, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5582-5587 (2013).

(4) Evaluation Procedure of Electrostatic Potential in 3D-RISM-SCF Method and Its Application to Hydrolyses of Cis- and Transplatin Complexes, S. Aono, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 13045-13062 (2012).

(5) Proposal of new QM/MM approach for geometry optimization of periodic molecular crystal: Self-consistent point charge representation for crystalline effect on target QM molecule, S. Aono, S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 77-82 (2012).

(6) A Theoretical Study of an Unusual Y-Shaped Three-Coordinate Pt Complex: Pt(0) σ -Disilane Complex or Pt(II) Disilyl Complex? N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1749-1759 (2012).

ホームページ：

<http://www.sakagroup.fukui.kyoto-u.ac.jp/>