



研究課題名 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

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特任教授

さかき しげよし
榊 茂好

研究分野：基礎化学（物理化学）

キーワード：電子状態、理論化学、化学反応、金属錯体化学、錯体・有機金属触媒

【研究の背景・目的】

遷移金属元素に高周期典型元素、典型金属、有機官能基が結合した複合電子系を持つ分子は、その複合的な電子状態により構造や物性、反応性が多様性に富み、基礎、応用双方で重要な地位を占めている。このような複合電子系は、理論化学/計算化学・分子科学分野で魅力的かつ挑戦的な研究対象である。しかし、これらの多くは電子相関効果が大きく、最近広く使用されている DFT 法だけでは信頼できる結果が得られない。本研究では、これまでにない大規模系の高精度電子状態計算を実行可能とする理論的計算法を開発し、遷移金属元素や高周期ヘテロ元素を含む複合電子系の構造、物性、反応性を微視的に解明することを目的とする。具体的には、(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、(2)多核金属錯体および高周期典型元素、典型金属元素、有機官能基を含む遷移金属複合電子系の構造、結合性、物性、反応の微視的解明と制御、(3)ヘテロ元素や遷移金属元素を含むナノカーボン化合物の構造と機能の理論的解明、(4)遷移金属元素を含む複合系の化学反応における電子的過程の理論的解明を行なう。(1)では、高精度計算で省略される置換基や官能基の電子的効果を取り込むため、置換基や官能基の電子的効果を取り込むフロンティア軌道再現有効ポテンシャル(FOC-EP)を開発し、高精度波動関数理論と組み合わせるハイブリッド型電子状態理論計算法を開発する。(2)では、特に、金属間および金属と高周期典型元素間に多重結合を含む系に注目し、それらの多重結合の結合性を微視的に解明し、これまで未解明であった金属間および金属-高周期典型元素間の単結合および多重結合の結合論を確立すると共に、第2周期の炭素などと高周期典型元素化学種との相違が遷移金属との関わり合いの中で、どのような特徴として表れるかを明らかにする。(3)では、高周期ヘテロ元素や遷移金属元素を含むナノカーボン化合物の構造、機能と電子状態の関連を電子状態計算から解明する。(4)では、遷移金属複合系の化学で重要な触媒作用を取り上げ、触媒サイクルに含まれる素反応過程の微視的解明、触媒サイクルの機構、反応制御因子を解明し、さらに予測・制御を達成する。

【研究の方法】

本研究では DFT 法も使用するが、波動関数理論による高精度電子状態計算法の大規模系への応用を可能とする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を行う。この方法では、実際の置換基や官能基の電子的効果を取り込むフ

ロントニア軌道再現有効ポテンシャル法 (FOC-EP) を開発し、ONIOM 法や FMO 法、SAC/SAC-CI 法、CASPT2 法と組み合わせ、大規模系の高精度計算を実現する。同時に、複雑な結合性を解析する新規解析法を提案する。即ち、置換基の電子的効果を FOC-EP 法で取り込み、結合性や電子状態を部分系の軌道に基づいて解析する。

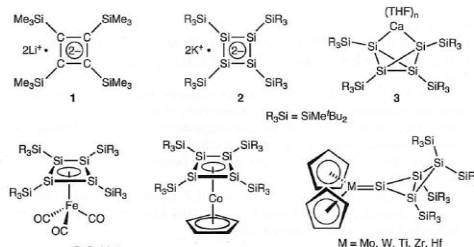


図1. 検討予定の d 電子複合系

【期待される成果と意義】

本研究で提案するハイブリッド型高精度電子状態計算と複雑な結合性の解析法は、d 電子複合系のみでなく、様々な複雑系の微視的理解に有効な方法となり、意義高いものである。また、遷移金属元素、有機官能基、高周期典型元素、典型金属などを含む複合電子系の構造、結合性、機能、反応性、触媒作用に関する微視的理解と予測・制御と言う成果を達成するが、これらの成果は、新しい結論や反応論の展開につながり、極めて意義高い。これらにより、進展の著しい遷移金属と高周期典型元素を含む複雑な複合系の分子科学の新しい進展と工学的応用を可能にすると共に、大規模系に対する理論化学の新しい発展を促すものである。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- S. Sakaki, Y.-y. Ohnishi, H. Sato, *Chem. Record.*, 10, 29-45 (2010).
- N. Ochi, Y. Matano, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 10955-10963 (2009).

【研究期間と研究経費】

平成22年度－26年度
353,500千円

【ホームページ等】

<http://www.users.iimc.kyoto-u.ac.jp/~z59354sakaki@moleng.kyoto-u.ac.jp>