

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0143

研究課題名(和文)ピラジカル遷移状態計算法の深化と実在分子における反応機構の解明

研究課題名(英文) Deepening of biradical transition state calculation method and elucidation of reaction mechanism in real molecule systems

研究代表者

北河 康隆 (Kitagawa, Yasutaka)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60362612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では『近似スピン射影(AP)法に基づいた遷移状態計算法を深化させ、実在分子におけるピラジカル反応機構の予測・解明を定量的に可能とすること』を目的とした。

本研究課題に関しては、研究分担者と密に連携しながら進め、研究期間内に以下の点で成果を収めることに成功した。まず、巨大系の最適化を目指し、QM/MM法とAP法とを組み合わせることを進めた。様々な検証の結果、MM法部分に半経験的手法を用いることで計算精度を上げることとし、そのための新規なパラメータセットを提案することに成功した。加えて、具体的対象系として、銅2核錯体に着目し基底状態の構造と磁氣的相互作用の関係性に関して成果を得た。

研究成果の概要(英文)： Estimation of energies and structures of the transition state is a important subject to consider the reaction mechanism. And it would give us an important information for molecular design as well as reaction design and reaction control if we can expect the biradical transition state quantitatively. Since the Broken-symmetry (BS) method would be quite effective method for the biradical reaction mechanism. However, the BS method has a spin contamination error. Our group has developed a method to eliminate the error from the first and second derivatives of the BS energy (AP method). However, a further development was necessary to apply it to the BS transition state. In this regard, we succeeded several points in this project. First, we could combine the semi-empirical method and the AP method. For the purpose, we developed the new parameter of the semi-empirical method especially for the AP method. In addition, we applied those method to binuclear copper(II) complexes.

研究分野：量子化学、理論化学、物理化学、理論錯体化学

キーワード：スピン非制限(BS)法 スピン混入誤差 近似スピン射影法 ピラジカル構造

1. 研究開始当初の背景

遷移状態のエネルギーや構造を正しく求めることは、その反応機構を考える上で最も基礎的かつ重要な事項である。量子化学計算により正しくピラジカル遷移状態と反応メカニズムを求めることができれば、理学的観点のみならず分子設計や反応設計、ひいては反応制御という観点からも大変重要な情報となりうる。非制限計算(BS)法は、非常に簡便に静的電子相関を取り入れることができ、また、計算機コストも HF 法や DFT 法といった平均場近似レベルで治る事から、実在分子系でのピラジカル遷移状態を含む反応機構を考える上では非常に有効である。しかしながら、この BS 法には、スピン混入誤差と呼ばれる致命的な欠点があり、エネルギーや構造など様々な所に影響を及ぼす。申請者はエネルギーの 1 次並びに 2 次微分からこの誤差を除く方法を世界で初めて開発した(近似スピン射影(AP)法)。しかし、この手法を多くの分子系へと展開するにはいくつかの問題を克服する必要があった。

2. 研究の目的

本研究課題では『近似スピン射影(AP)法に基づいた遷移状態計算法を深化させ、実在分子におけるピラジカル反応機構の予測・解明を定量的に可能とすること』を目的とした。本研究課題に関しては、研究分担者の齋藤徹(広島市立大学大学院情報科学研究科・助教)と密に連携しながら進め、研究期間内に以下の点で成果を収めることを目標にした。上記達成のために、(a)正しく遷移状態を計算する(精度・信頼性)、(b)大きなサイズの分子を計算する(計算コスト)、(c)様々な反応パスを探る(探索能力)の3点を克服することを課題とし、最終的な目標達成を目指した。

このように、本研究はピラジカル状態にある遷移状態のエネルギーや構造を量子化学計算により正しく求めるスキームを確立し、さらには反応機構解析までを行うことをその目的としており、このようなピラジカル反応機構は触媒や生体系でも注目されていることから、最終的に幅広い分野での波及効果を考え、研究を展開していくことを目指した。

3. 研究の方法

上記達成のために、(a)正しく遷移状態を計算する(精度・信頼性)、(b)大きなサイズの分子を計算する(計算コスト)、(c)様々な反応パスを探る(探索能力)の3点を克服することを課題とした。その解決のために(1)AP法のための解析的な $\langle S^2 \rangle$ 微分計算プログラムを開発する。(2)スピン制限法と組み合わせ巨大分子のピラジカル遷移状態構造最適化法を開発する。(3)AP法により非調和下方歪みを計算し、そこから遷移

状態探索を可能とする、(4)ピラジカル遷移状態が予想される様々な系に適用することにより、反応機構を定量的に明らかにすることを具体的なアプローチとした。

4. 研究成果

全体の進め方としては、具体的な適応する具体的な物質群を探索し、また分担研究者と綿密な打ち合わせを行いながら、研究の基礎的な土台作りから行った。さらにピラジカル電子状態を有する銅 2 核錯体の分子構造に着目し、AP法により電子状態と最適化構造を求め有効性を議論した。またその妥当性の検証として、構造と磁性の関係に着目し研究を進めた。以下に年度ごとに詳述する。

平成 27 年度は、(a)ピラゾール架橋銅(II) 2 核錯体(図 1)へと本手法を適用し、磁性が架橋配位子により異なる原因を明らかにすることに成功した。この結果、図 1 のなかで、X で示した架橋配位子が、銅(II)イオン間の磁氣的相互作用に極めて重要で、この X の位相により強磁性的相互作用にも反強磁性的相互作用にもなりうることを示された。本年度は、いくつか X 線構造が報告されている錯体にのみ着目したが、X 線構造がないものが多く、AP法における構造最適化を次年度以降進めることとした。

また(b)連携研究者との共同研究により、より巨大系への適用のために、半経験的手法との融合を目指した。一般的には巨大分子系は QM/MM 法が用いられるが、例えば長距離での分子内電荷移動が見られる系などは、たとえ辺縁部であったとしても、波動関数が必要となることから MM 法は使用できない。そこで MM 領域に半経験的手法を用いることにより、それを克服し、ONIOM 法をベースとして AP 法と融合する試みを進めた。しかし、半経験的手法ではピラジカルなどの開殻電子状態の表現を苦手とするものが多く、改良が必要であることが明らかとなった。

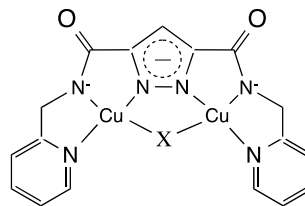


図 1 ピラゾール架橋銅(II) 2 核錯体の模式図

平成 28 年度は、まず、上記の巨大分子系の最適化を目指し、半経験的手法と AP 法とを組み合わせることを進めた。様々な検証の結果、半経験的手法を改良することで計算精度を上げることができると示されたため、その開発を進めた。特に、PM6 法に着目し、そのパラメータ改良を進めた。また、上述の銅 2 核錯体の構造と磁性の関係において、AP法による構造-機能相関の研究を進めた。具体

的には、図1の配位子Xに様々な配位子を導入することにより、磁性変化を確かめた。この際、AP法で構造最適化が必要となるため、適用し研究を行なった。この銅2核錯体は、生体反応活性中心でも見られる構造であり、また、スピン混入誤差が顕著に現れる系でもあるので大変波及効果の大きな系である。その具体的な例として、オキシヘモシアニン活性中心(図2)の構造と反応性へと研究を展開した。その結果、AP法がこのような活性中心の反応機構解明に極めて有効であることが示された。さらには、報告されているX線構造が安定構造ではない可能性が示唆された(この点はさらに慎重に研究を進めている)。

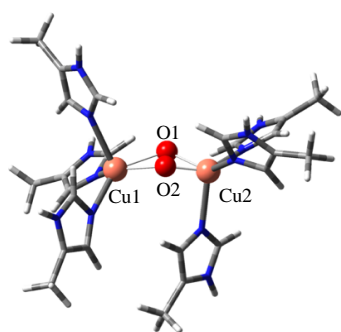


図2 オキシヘモシアニン活性中心の模式図

平成29年度は、上述の半経験的手法の中でもPM6法に着目し、ピラジカル分子に適用可能な新規なパラメータセット(rPM6)を提案することに成功した。すでに多くの被引用回数がある。また、ピラジカル構造を有する1次元金属錯体の分子構造と磁性の関係に関してもAP法を用いることにより明らかにすることに成功した。加えて、励起状態としてピラジカル(triplet)構造を有する錯体の光物性に関しても本研究の展開として新規な知見を得ることができた。

これらの3年間の成果は論文発表9件、学会発表18件、図書の出版1件にまとめ、公表した。紙面の都合上、全てを記載できないので、以下にその代表的なものをまとめた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

1. Y. Natori, Y. Kitagawa, S. Aoki, R. Teramoto, H. Tada, I. Era, M. Nakano, Quantum Chemical Design Guidelines for Absorption and Emission Color Tuning of *fac*-Ir(ppy)₃ Complexes, *Molecules*, **2018**, 査読有, 23, 577.
doi:10.3390/molecules23030577
2. T. Saito, Y. Kitagawa, Y. Takano, A

reparameterization of PM6 applied to organic diradical molecules, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, **2016**, 120, 8750-8760.

DOI: 10.1021/acs.jpca.6b08530

3. T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, Y. Takano, Assessment of semi-empirical molecular orbital calculations for describing magnetic interactions, *Polyhedron*, 査読有, **2017**, 136, 52-57.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.017>
4. K. Miyagi, Y. Kitagawa, M. Asaoka, R. Teramoto, Y. Natori, T. Saito, M. Nakano, Theoretical study of magnetic interaction in pyrazole-bridged dinuclear Cu(II) complex, *Polyhedron*, 査読有, **2017**, 136, 132-135.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.029>
5. Y. Kitagawa, M. Asaoka, Y. Natori, K. Miyagi, R. Teramoto, T. Matsui, Y. Shigeta, M. Nakano, Theoretical study on relationship between spin structure and electron conductivity of one-dimensional tri-nickel(II) complex, *Polyhedron*, 査読有, **2017**, 136, 125-131.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.020>
6. M. Asaoka, Y. Kitagawa, R. Teramoto, K. Miyagi, Y. Natori, R. Sakamoto, H. Nishihara, M. Nakano, Theoretical study on S₁ and T₁ states of homoleptic bis(dipyrinato)zinc(II) model complex, *Polyhedron*, 査読有, 2017, 134, 113-116.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.01.058>
7. T. Numata, T. Saito, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, Quantum mechanics study on synthetic model of copper-containing quercetin 2,4-dioxygenase, *Polyhedron*, 査読有, **2017**, 136, 45-51.
8. T. Saito, Y. Takano, rPM6 Parameters for Manganese and Application to Transition State Search for Oxidation Reactions of Cyclohexene by Manganese(IV)-Oxo Species, *Chem. Lett.*, 査読有, **2017**, 46, 1567-1569.
9. T. Saito, Y. Takano, rPM6 parameters for phosphorous and sulphur-containing open-shell molecules, *Mol. Phys.*, 査読有, **2018**, 116, 602-610.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1377849>

〔学会発表〕(計 18 件)

- 1 北河康隆, 齋藤徹, 浅岡瑞稀, 宮城公磁, 名取圭紀, 鷹野優, 中野雅由, “スピン分極した分子の構造最適化に向けた近似スピン射影法の展開”, 日本コンピュータ化学会 2016 秋季年会 (特別講演), 2016 年 10 月 22 日, 島根大学.
- 2 Y. Kitagawa, M. Asaoka, R. Nishikubo, K. Miyagi, K. Katoh, M. Yamashita, M. Nakano, Theoretical study on f - π magnetic interaction in neutral terbium(III) phthalocyanine (Pc) double-decker complex, 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2016), (招待講演), 2016 年 7 月 3-8 日, Brest, France.
- 3 Y. Kitagawa, Y. Natori, K. Katoh, M. Yamashita, M. Nakano, Theoretical study on exchange interaction between f and π electrons in Tb(III)-phthalocyanine double-decker complex, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), (ポスター発表), 2017 年 8 月 27 日-9 月 1 日, Munich, Germany.
- 4 Y. Kitagawa, Y. Natori, R. Teramoto, S. Aoki, H. Tada, I. Era, M. Nakano, “Theoretical study on electronic structure of cyanide-bridged iron—cobalt square complex”, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, (招待講演), 2017 年 10 月 8 日, 名古屋大学.
- 5 Y. Kitagawa, Y. Natori, R. Teramoto, S. Aoki, K. Katoh, M. Yamashita, M. Nakano
- 6 Theoretical study on magnetic interaction between f and π spins in Tb(III)-phthalocyanine double-decker (TbPc₂) complex, 11th Japanese-Russian Workshop on "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices", (招待講演) 淡路夢舞台国際会議場, 2017 年 11 月 14 日.
- 7 北河康隆, “量子化学計算に基づく分子磁性の理論研究”, 近畿化学協会コンピュータ化学部会 公開講演会(依頼講演), 2017 年 2 月 7 日, 大阪科学技術センター.
- 8 北河康隆, “開殻分子系への Broken-symmetry 法および近似スピン射影法の適用”, 第 7 回量子化学スクール, (依頼講演), 2017 年 11 月 20 日, 分子科学研究所.

〔図書〕(計 1 件)

1. Y. Kitagawa, T. Saito, K. Yamaguchi, “Approximate spin projection for broken-symmetry method and its application”, in Symmetry (Group Theory) and Mathematical Treatment in Chemistry, Editor T. Akitsu, InTech, 2018. ISBN 978-1-78923-314-8

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/nakanoo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北河 康隆 (KITAGAWA, Yasutaka)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 60362612

(2) 研究分担者

齋藤 徹 (SAITO, Toru)
広島市立大学・大学院情報科学研究科・助教
研究者番号: 80747494

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

浅岡 瑞稀 (ASAOKA, Mizuki)
宮城 公磁 (MIYAGI, Koji)
寺本 玲奈 (TERAMOTO, Rena)
名取 圭紀 (NATORI, Yoshiki)
青木 笙悟 (AOKI, Shogo)
江良 伊織 (ERA, Iori)
多田 隼人 (TADA, Hayato)
中野 雅由 (NAKANO, Masayoshi)