

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066006

研究課題名（和文）遷移金属を含む複合電子系の理論化学

研究課題名（英文）Theoretical Study of Complex Electronic Systems Including Transition Metal Element

研究代表者 榊 茂好 (SAKAKI SHIGEYOSHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20094013

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態理論、遷移金属錯体、励起状態、分子構造、反応機構、触媒作用

## 1. 研究計画の概要

遷移金属元素、有機官能基、高周期元素、典型金属を含む分子は d 電子、s、p 電子、hypervalency、空の軌道、あるいは、正電荷が互いに相互作用しあう複合電子系を持ち、多様な構造、電子状態、反応性や触媒作用を示し、また、超分子系の基本骨格になることなどから大きな興味を引いている。従来多くの理論的研究は成果を挙げてきたが、しかし、ほとんどがモデル系について行われたものであり、実在系の理論的研究ではなく、本質の理解と予測には多くの問題が残されている。本研究では、実在系の高精度計算を可能とする理論的計算法の開発を行い、さらに、それを複合電子系分子に応用し、それらの多様な構造と反応性、特に、触媒的有機合成反応、錯体触媒反応に関連した反応性を高精度理論計算から明らかにすることを目的とする。具体的には、A02 班と協力して、官能基や置換基を実在系そのものとして取り込むためのシフト演算子法を開発し、QM/MM あるいは ONIOM 法と併用することにより、実在系の高精度計算を可能とする。また、溶媒効果、溶媒内でのエントロピー効果の見積もり法を A03、A04 班と共同で開発する。この理論的方法により実験分野で注目されている遷移金属錯体触媒によるクロスカップリング反応、二酸化炭素および窒素の固定化反応、立体選択的不斉合成反応を取り上げ、実在系について理論計算を行い、反応機構、反応の制御因子を明らかにすると共に、新しい反応系の理論予測を行う。

## 2. 研究の進捗状況

研究は順調に進んでいる。従来、実在系の

高精度計算は困難であったことから、実在の置換基を H 原子に置き換えて、高精度計算を行っているが、それでは置換基の電子的効果を見逃して居る。本研究では置換基の電子的効果を取り込むフロンティア軌道エネルギー無矛盾有効ポテンシャル(FOC-EP)を開発し、実在系の高精度計算を行い、実験結果を 1-2 kcal/mol の誤差で再現できた。また、多核金属錯体の結合性、励起状態とその発光スペクトル、遷移金属錯体の触媒作用などについて電子状態計算を行い、これらの分子レベルでの知見を示した。また、遷移金属とケイ素などのヘテロ元素を含む新しい化合物の予測にも成功している。遷移金属と酸素分子の反応は静的相関と動的相関が大きく、従来、正しい分子論的理解が乏しかったが、そのような系の理論的研究を行い正しい理解を示した。従って、順調に成果を上げて来たと考えている。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

本特定領域研究は 3 年半の期間であり、本年度 1 年を残している。これまでに FOC-EP を開発し、従来、理論的検討が乏しかった金属間結合や遷移金属と酸素分子の反応過程などについても正しい理解を示した。今後検討すべき課題はいくつか残っていることを考えると達成度は 80%程度と言える。

## 4. 今後の研究の推進方策

方法的な面では FOC-EP を固体触媒や金属表面の吸着に応用するために拡大する。また、溶液内における基質の並進、回転エント

ロピーの評価法を開発する。これらを応用し、溶液内金属錯体の化学の理論的研究を新しい次元で展開する。また、これまで行ってきた単核や二核金属錯体の構造、結合性、反応過程の研究を進めると共に、固体結晶中での錯体分子の理論的研究を行い、結晶中の電子状態、物性を明らかにする。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 50 件)

- ① Y. Ohishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Frontier Orbital Consistent Quantum Capping potential (FOC-QCP) for Bulky Ligand of Transition Metal Complexes, *J. Phys. Chem. A*, 112, 1946–1955, 2008, 査読有
- ② A. Sugiyama, Y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Y. Nakao, T. Hiyama, Why does fluoride anion accelerate transmetalation between vinylsilane and palladium(II)-Vinyl complex? Theoretical Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12975–12985, 2008, 査読有
- ③ K. Saito, Y. Nakao, S. Sakaki, Theoretical Study of Pyrazolate-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complexes: Interesting Potential Energy Curve of the Lowest Energy Triplet Excited State and Phosphorescence Spectra, *Inorg. Chem.*, 47, 5033–5035, 2008, 査読有
- ④ S. Hayaki, D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, Solvation effects in oxidative addition reaction of Methyl iodide to Pt(II) complex: A theoretical study with RISM-SCF method, *Chemical Phys. Lett.*, 458, 329–332, 2008, 査読有
- ⑤ Y. Matano, T. Miyajima, N. Ochi, T. Nakabuchi, M. Shiro, Y. Nakao, S. Sakaki, H. Imahori, Regioselective beta-metalation of meso-phosphanyl porphyrins. Structure and optical properties of porphyrin dimmers linked by peripherally fused phosphametallacycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (14), 4588–+, 2008, 査読有
- ⑥ H. Sato, S. Sakaki, Reply to ‘Comment on’ A new population analysis: Dipole-moment-conserving charge-set’, *Chem. Phys. Lett.*, 451 (1–3), 171–174, 2008, 査読有
- ⑦ Y. Nakano, H. Ukeguchi, T. Ishiwata,

Y. Kanaya, H. Tachikawa, A. Ikeda, S. Sakaki, M. Kawasaki, Study of temperature dependence of the reaction of NO<sub>3</sub> with CH<sub>3</sub>I and estimation of its impact on atmospheric iodine chemistry, *Bulletin of the Chem. Soci. of Japan*, 81 (8), 938–946, 2008, 査読有

- ⑧ K. Umakoshi, T. Kojima, K. Saito, S. Akatsu, M. Ohnishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakaki, Y. Ozawa, Heteropolynuclear complexes of 3,5-dimethylpyrazolate [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(Me)<sub>2</sub>(pz)<sub>8</sub>] (M=Ag, Cu). Highly luminescent character of the triplet excited state based on mixed-metal cores, *Inorganic Chem.*, 47(12), 5033–5035, 2008, 査読有
- ⑨ M. Ray, Y. Nakao, H. Sato, H. Sakaba, S. Sakaki, How to stabilize eta(3)-Silapropargyl/Alkynylsilyl Complex of [CpL<sub>2</sub>M] (+) (L=CO, PMe<sub>3</sub>, or PF<sub>3</sub> and M=W or Mo): Theoretical Prediction, *Organometallics*, 28 (1), 65–73, 2009, 査読有
- ⑩ K. Iida, D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, A systematic understanding of orbital energy shift in polar solvent, *J. Chem. Phys.*, 130 (4), Article number: 044107, 2009, 査読有
- ⑪ D. Yokogawa, H. Sato, T. Imai, S. Sakaki, A highly parallelizable integral equation theory for three dimensional solvent distribution function: Application to biomolecules, *J. Chem. Phys.*, 130 (6), Article Number: 064111, 2009, 査読有

[学会発表] (計 150 件)

- ① 榊茂好, Geometry and Bonding Nature of Transition Metal Complexes: Theoretical Study with Frontier-Orbital-Consistent Effective Potentials (FOC-EP), WATOC2008, 2008年9月16日, Sydney, Australi
- ② 榊茂好, Catalyses of Transition Metal Complexes. Well Understanding, Essence, and Prediction from Detailed Computational Results, 第14回国際会議, 2008年7月10日, Kyoto, Japan