

平成 22 年 5 月 28 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 Systems including Transition Metal Elements

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

研究成果の概要(和文): 遷移金属を含む複合的な電子系の理論的研究を電子状態理論に基づいて行った。多核錯体の金属間結合の性質を解明し、また、最近合成された逆サンドイッチ錯体のスピン多重度と構造、d 電子配置の関連を解明した。重要な素反応過程である 結合活性化などを取り上げ、その電子的過程を詳細に明らかにした。さらに実験的には解明が困難な触媒反応の全体像を解明し、反応機構と反応を制御する因子の解明に成功した。置換基の電子的効果を取り込み高精度計算を可能とするモデルポテンシャル法を開発し、化学的精度で結合エネルギーを算出した。

研究成果の概要(英文): We theoretically investigated complex systems bearing transition metal elements. Important results are summarized below: In the MR-MP2 studies of dinuclear transition metal complexes, the metal-metal bonding nature was clearly discussed in terms of d orbital expansion. In the inverse sandwich type complexes, spin multiplicity was theoretically explained by considering d electron numbers. Several important elementary steps such as σ -bond activation and oxidative addition were theoretically investigated and their electronic processes were clearly displayed by electronic structure calculations. Catalytic reactions by transition metal complexes, which are important target of modern chemistry, were theoretically investigated here. One of them is Ni-catalyzed phenyl-cyanation of alkyne, in which we clearly show the important role of Ni center. We also succeeded to present new model potential, Frontier-Orbital-Consistent Effective Potential (FOC-EP) to incorporate electronic structure effects of substituent. CCSD(T) calculation of large systems can be carried out with this FOC-EP, to present bond energy correctly.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9,300,000	0	9,300,000
2007 年度	23,200,000	0	20,800,000
2008 年度	13,900,000	0	13,900,000
2009 年度	9,300,000	0	9,300,000
総計	55,700,000		55,700,000

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：理論化学、電子状態理論、実在系、遷移金属元素、触媒反応

1. 研究開始当初の背景

一つの分子内に遷移金属元素、有機官能基、高周期元素、典型金属を含む場合、d 電子、s, p 電子、hypervalency、金属性の空軌道、あるいは、正電荷や負電荷が互いに相互作用しあうことにより複合的な電子系となり、そのような系は、多様な構造、電子状態、反応性や触媒作用を示す。また、このような系は超分子系の基本骨格を取る場合が多い。たとえば、遷移金属錯体触媒は遷移金属と高周期典型元素を系内に持つ場合がほとんどであり、典型的な複合電子系と言ってよい。また、金属酵素は活性中心は遷移金属錯体であるが、その周囲はタンパクであり、そのタンパクが静電的相互作用、立体的相互作用などで、活性中心に大きな作用を及ぼしている複合電子系である。以上のように、複合電子系は現代の化学で重要な位置を占めており、多方面で大きな興味を引いている。

これまでに、電子状態理論に基づく理論的研究は複合電子系の化学研究に貢献し、多くの成果を挙げてきている。特に、最近では実験分野と相補的な働きが可能となり、複合電子系の発展に欠くことの出来ない寄与をしてきた。しかし、モデル系について理論的研究が行われたものが多く、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。適用する方法論としては、密度汎関数理論によるものがほとんどで、信頼性を正面から検討したものは少ない。

以上のように、現代の化学の中心研究対象の一つである複合電子系の信頼できる理論化学・計算化学研究は決して多くはなかった。

2. 研究の目的

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、官能基や置換基を実在系そのものように取り込むための有効ポテンシャル演算子法を開発する。この有効ポテンシャル法は、実在系の置換基の電子的効果を考慮しつつ CCSD(T)計算などの高精度計算を可能とするものである。各種配位子や置換基について開発し、その広範な応用を可能とする。

応用研究としては、実験分野で注目されている遷移金属錯体触媒による重合反応、金属

酵素による水素分子活性化反応、結合活性化反応を取り上げ、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。さらに、新しい触媒や反応系の理論予測を行う。

金属多核錯体の構造と結合性は詳細が依然として明らかでない。本研究では、金属多核錯体を取り上げ、d-d 軌道間の相互作用、M-M 多重結合性、スピン多重度などを多参照電子状態理論により求め、基礎的、基本的理解を示す。

さらに、従来は高精度計算が困難であった金属表面について、有効ポテンシャルを開発することにより、実在系の高度なモデル化を行い、高精度計算を可能とする。それに基づき、固体触媒や金属表面吸着種など、これまで、分子理論が不得手としてきた研究対象の高精度計算を行い、その分子論的理解を達成する。

3. 研究の方法

置換基の電子的効果を取り込む有効ポテンシャルはフロンティア軌道エネルギーを再現するようにパラメーターを決定する。これを Frontier-Orbital-Consistent Effective Potential (FOC-EP)と呼ぶ。有効ポテンシャルの表式は一般的な有効内殻ポテンシャルの表式を用いた。

第2遷移周期金属元素の単核錯体は静的相関が大きくないことから、構造最適化はDFT法で行い、エネルギー変化はDFTおよびMP4(SDQ)法で評価する。金属間直接結合を持つ2核遷移金属錯体や第1遷移周期金属元素の錯体と酸素分子の反応のように静的相関が大きい系は、CASSCF/CASPT2法を使用する。

複雑な電子状態や結合性を持つ遷移金属錯体の結合性を明らかにするのは容易でない。そのような場合には全系の分子軌道を主要な部分系の分子軌道の一次結合で表わし、その部分系の分子軌道の占有数から、結合性を解析した。

4. 研究成果

FOC-EPは有機金属錯体や錯体触媒反応で多用されているホスフィン錯体について開発した。これまでにPMe₃, PEt₃, P^tBu₃, PCy₃, PPh₃についてパラメーターを求めた。FOC-EPを用いて、実在系での置換基効果を取り込ん

で、CCSD(T)計算を行ったところ、結合エネルギーは化学的精度で実験結果を再現した。

金属間結合を持つ金属 2 核錯体、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $\text{Cr}_2(\text{N N})_4$, $\text{Mo}_2(\text{N N})_4$ (N N =キレート配位子) 電子状態と結合性を MRMP2 法で検討した。いずれの場合も DFT 法は金属間結合を過大評価する。特に、Cr 2 核錯体では DFT 法の欠陥が大きく表れ、DFT 法では結合距離が異常に過小評価された。しかし、CASSCF 法では安定構造が得られず、MRMP2 法で初めて、安定構造が得られた。Cr 2 核錯体では静的相関と動的相関の双方が非常に大きいことが示された。実験分野では Cr-Cr 距離は短いと議論されている。この点を精査し、金属間結合距離の議論は原子半径によるのではなく、d 軌道半径によるべきであり、d 軌道半径による結合距離の尺度、Orbital-Shortness-Ratio を提案した。

遷移金属とケイ素のような高周期典型元素双方を分子内に有する複合系、タングステンシラアリル、タングステンシラプロパルギル錯体の理論計算を行い、部分系の分子軌道の占有数に基づく解析を行い、原子価や結合を古典的に理解することが困難であり、非古典的な理解が必要であることを明らかにした。

結合活性化は現代でもなお、興味深く、挑戦的な研究課題である。極めて強固な Ph-CN 結合を活性化し、アルキンに導入する触媒反応の理論的研究を行い、どのように Ph-CN が活性化されるか、どのようにアルキンに Ph と CN が導入されるか、反応機構と反応の regioselectivity を解明した。また、オレフィンの重合反応や機能性ポリマー合成反応の触媒反応機構の解明、2 + 2 型のカップリング反応の機構解明、反応支配因子の解明にも成功した。

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 12 件)

Inverted Sandwich Type Dinuclear Chromium(I) Complex and Its Analogues of Scandium(I), Titanium(I), Vanadium(I), Manganese(I), and Iron(I): Theoretical Study of Electronic Structure and Bonding Nature, Kurokawa, Y. -I.; Nakao, Y.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, in press. (査読有)

Oxygen Atom Transfer Reactions of Iridium and Osmium Complexes: Theoretical Study of Characteristic Features and Significantly Large Differences Between These Two Complexes"

Ishikawa, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8154-8163. (査読有)

Bonding Nature of Open-Lantern-type Dinuclear Cr(II) Complexes. Theoretical Study with the MRMP2 Method, Korokawa, Y. -I.; Nakao, Y.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 3202-3209. (査読有)

Why Does Fluoride Anion Accelerate Transmetalation between Vinylsilane and Palladium(II)-Vinyl Complex? Theoretical Study, Sugiyama, A.; Ohnishi, Y. -y.; Nakaoka, M.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S.; Nakao, Y.; Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12975-12985. (査読有)

Theoretical Study of Pyrazolate-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complexes: Interesting Potential Energy Curve of the Lowest Energy Triplet Excited State and Phosphorescence Spectra, Saito, K.; Nakao, Y.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4329-4337. (査読有)

Localization or Delocalization in the Electronic Structure of Creutz-Taube-Type Complexes in Aqueous Solution, Yokogawa, D.; Sato, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1966-1974. (査読有)

Theoretical Study of C-H and N-H σ -Bond Activation Reactions by Titanium(IV)-Imido Complex. Well Understanding based on Orbital Interaction and Theoretical Proposal for N-H σ -Bond Activation of Ammonia Ochi, N.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8615-8624. (査読有)

Theoretical Study of Low-Spin, High-Spin, and Intermediate-Spin States of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ (pap=N-2-pyridyl-methylidene-2-hydroxy-phenylamino). Mechanism of Light-Induced Excited Spin State Trapping, Ando, H.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5515-5522. (査読有)

Theoretical Study of Oxidative Additions of H_2 and MeCN to Nickel(0) Complex: Significantly Large Correlation Effects and Characteristic Features of the Reaction, Ohnishi, Y.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 7915-7924. (査読有)

Theoretical Study of Tungsten η^3 -Silaallyl/ η^3 -Vinylsilyl and Vinyl Silylene Complexes: Interesting Bonding Nature and Relative Stability, Ray, M.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *Organometallics*, **2007**, 26, 4413-4423. (査読有)

Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential (FOC-QCP) for Bulky Ligand of Transition Metal Complexes, Ohnishi, Y. -y.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 112, 1946-1955. (査読有)

Theoretical Study of Rhenium Dimer Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure, Saito, K.; Nakao, Y.; Sato, S.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 9710-9711. (査読有)

[学会発表](計 5 件)

Proposal of Frontier-Orbital-Consistent Effective Potential (FOC-EP) and Its Application to Post Hartree-Fock Calculations of Large Transition Metal Complexes, Y. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, Asian-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemistry (ATATCC-IV), Dec., 21-23, 2009 invited, Port Dickson, Malaysia (招待講演)
Theoretical Study of Transition Metal Complexes: DFT vs. Post-Hartree-Fock Method., Shigeyoshi Sakaki, The 3rd Japan-Czech- Slovakia Joint Symposium for Theoretical/ Computational Chemistry, Blarislava, Slovakia, Sept., 9-11, 2009 (招待講演)

Geometry and Bonding Nature of Transition Metal Complexes: Theoretical Study with Frontier-Orbital-Consistent Effective Potentials (FOC-EP), S. Sakaki "The 8th WATOC2008 (World Association of Theoretical and Computational Chemists" Sydney, Australia, Sept. 14-19, 2008. (招待講演)

Catalyses of Transition Metal Complexes. Well Understanding, Essence, and Prediction from Detailed Computational Results, S. Sakaki, "ICC14 Pre-Symposium" 50th

Anniversary of the Catalysis Society of Japan, Kyoto, July 8-12, 2007.(招待講演)
遷移金属錯体の触媒的有機合成反応 - 電子的過程の理論的研究, 榊 茂好、第 5 7 回有機反応化学討論会, 2007, 広島 (特別講演)

理論化学・計算化学の現状と展開
榊 茂好、次世代スーパーコンピューティング・シンポジウム 2007, 東京(招待講演)

[図書](計 1 件)

Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis, Ed. by K. Morokuma and D. J. Musaev, chapter 12, Heterolytic σ -Bond Activation by Transition Metal Complexes, pp.265-284, S. Sakaki, N. Ochi, and Y. Ohnishi, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.

[その他]

ホームページ等

<http://www.riron.moleng.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

中尾嘉秀 (NAKAKO YOSHIHIDE)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40362462

(3) 連携研究者

()

研究者番号：