

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27年 6月 12日現在

機関番号： 14301  
研究種目：特別推進研究  
研究期間： 2010～2014  
課題番号： 22000009  
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 Electron: Fundamental Understanding and Prediction by New Electronic Structure Calculation Method for Large Systems  
研究代表者  
榊 茂好 (SAKAKI Shigeyoshi)  
京都大学・福井謙一記念研究センター・リサーチリーダー  
研究者番号：20094013  
交付決定額（研究期間全体）（直接経費）：358,500,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属元素に高周期典型元素、有機官能基などが結合した d 電子複合系は、構造や物性、反応性が多様性に富み、基礎化学、応用化学双方で重要な研究対象である。このような d 電子複合系の高精度電子状態計算を行うための計算法、例えば、溶媒効果を精度よく取り込む 3D-RISM-SCF 法や分子性結晶のための QM/MM 計算法などを開発し、post-Hartree-Fock 法と組み合わせ、既存の方法と共に d 電子複合系の構造、結合、分子物性、反応性、触媒反応機構などに関して電子論に基づく微視的理解と予測を行った。

研究成果の概要（英文）：The d-electron complex system consisting of transition metal element(s), heavy main-group element(s), organic group(s) and so on is one of the most important research targets in fundamental and applied chemistry. Several computational methods which can be applied to such d-electron complex system have been developed here; for instance, 3D-RISM-SCF and QM/MM methods were developed to incorporate solvation effect and investigate molecular crystal material, respectively, at post-Hartree-Fock level. Using those methods as well as CASPT2, GMC-QDPT, and DFT methods, geometry, bonding nature, molecular property, reactivity, and catalysis of d-electron complex system were successfully investigated and several theoretical predictions were proposed.

研究分野：理論化学・計算化学

キーワード：電子状態理論、d 電子、遷移金属化合物、高周期典型元素化合物、結合性、分子物性、反応性、触媒作用

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属元素に高周期典型元素、有機官能基などが結合した d 電子複合系は構造や分子物性、反応性が多様性に富み、基礎および応用化学双方で重要な地位を、研究開始当初も現在も占めている。研究開始当初、それらの理論研究は小さいモデル系に関する高精度計算、実在系やそれに近いモデル系に対する DFT 計算がほとんどであり、実在系の高精度理論計算、溶媒効果を高度に考慮した理論計算、分子性結晶の高精度計算などはほとんど行われていなかった。d 電子複合系の実在系について、正しく、また、高度な理論化学的知見は限られていたのである。電子状態的に DFT 法で記述可能な d 電子複合系も多いが、それらの理論的研究においても、エネルギー変化や構造変化を計算しただけのものが多

く、表面的な理解に止まっていた。d 電子複合系の電子状態は複雑で柔軟、すなわち、外部の摂動を受けやすいことを考えると、このような状況は不十分であったことは言うまでもない。

### 2. 研究の目的

上述したように、d 電子複合系は多様な構造と結合性、分子物性、反応性を示すことから、基礎および応用化学で重要な研究対象である。しかも、その電子状態は複雑で、溶媒などの影響を受けやすく、柔軟でもあり、理論化学・分子科学分野で挑戦的な研究対象である。本研究では、(1) 溶媒を取り込む高精度計算法や分子性結晶の計算法を開発し、d 電子複合系について、これまで理論化学・計算化学研究が十分行われてこなかった研究

課題である (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、(3) 高周期典型元素をふくむ d 電子複合系の構造と結合性、(4) 高周期典型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、電子状態、(5) 遷移金属錯体による触媒反応やその素反応過程を取り上げ、電子論に基づく微視的理解と理論的な予測を目的とした。

### 3. 研究の方法

これまで、実在系の DFT 計算や単純化したモデル系の CCSD(T) 計算や CASPT2 計算が行われて来た。ONIOM 法では大規模系の計算が可能であるが、省略した置換基の電子的効果は高精度計算部分では考慮されていない。そこで、① モデル系で省略された置換基の電子的効果を取り込み、高精度計算を行うための有効ポテンシャル、Frontier-Orbital-Consistent Quantum-Capping Potential (FOC-QCP) を開発した。また、② 溶媒効果は多くの場合、PCM 法で取り込むが、溶媒効果を高度に考慮するには、RISM-SCF 法が優れている。しかし、遷移金属錯体のような極性が強く、大きな分子では収束が悪い。そこで、収束性、精度ともに優れている 3D-RISM-SCF 法を開発し、多参照電子状態理論と組み合わせた計算を可能とした。③ 最近、重要性が高まっている分子性結晶は高精度理論計算が行われていない。本研究では、分子性結晶のための QM/MM 計算法を開発した。さらに、④ 研究例が急増している大規模 van der Waals クラスタの高精度近似計算法を開発した。これらと共に、多参照性を有する系には GMC-QDPT、CASPT2、RASPT2 法を、単参照波動関数で記述できる場合は DFT 法を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) d 電子複合系の高精度計算を可能とする理論的方法の開発

① **FOC-QCP 法の開発**: これまで  $\sigma$  電子系の FOC-QCP は開発してきたが、 $\pi$  電子系にも対象を広げ、 $\pi$  電子系を持つ一般的な配位子である  $\text{PPh}_3$  などの FOC-QCP を開発し、適用範囲を広げた。

② **3D-RISM-SCF 法の開発**: 極性の高い大規模系の溶媒和を高精度に取り込むために 3D-RISM-SCF 法を開発した。溶媒分子の分布を統計的に考慮し、それらの静電効果は溶媒分子との距離が近い場合は波動関数から計算し、距離が遠い場合は点電荷近似で、中間領域はスイッチング関数で近似した。この方法を多数の OH 基を持つ大きなセルロースモデルの加水分解、シスプラチンの配位子置換反応に応用し、エネルギー変化と溶媒効果の関連を解明することに成功した。

③ **分子性結晶のための QM/MM 計算法の開**

**発**: 結晶内のターゲット分子には QM 法を適用し、周囲の結晶からの効果は Lenard-Jones 型ポテンシャルと静電ポテンシャルで取り込み、分子性結晶全体を計算する QM/MM 法を開発した。この方法を Pt(II) および Pt(IV) 錯体の結晶に応用し、格子定数、結晶水の向きと距離を正しく求め、また、それらの電子論的な説明に初めて成功した。これにより固体中の発光などの理論計算が可能になった。

④ **Van der Waals クラスタなどの大規模系の高精度近似計算法**: van der Waals クラスタの結合エネルギーの二段階高精度近似計算法を提案し、Metal-Organic-Framework (MOF) などと気体分子の相互作用などを、精度を落とさず高速に計算することを可能とした。また、周期境界条件下での MP2 計算法の高速化にも成功した。

これらは、いずれも d 電子複合系の高精度計算に強力、かつ効果的な計算法である。

#### (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、電子状態の解明:

① **二核 Pt(II) 錯体、Au(I)-Cu(I) 混合三核錯体の励起状態と発光スペクトル**: 架橋二核 Pt(II) 錯体は架橋配位子の置換基や構造で発光スペクトルが大きく変化する。これは MLCT 型励起三重項状態と配位子内  $\pi$ - $\pi^*$  型励起三重項状態のポテンシャル面が近いこと、それらの相対安定性が架橋配位子の孤立電子対の向きや置換基のかさ高さにより大きく変化する、2つの励起状態の構造が大きく異なるためであることを明快に示した。これらの結果から、この種の錯体のストークスシフトの制御因子を明らかにした。また、Au(I)-Cu(I) 複合三核錯体はアセトニトリルなどの有害有機分子の検出機能があることから注目されているが、これは励起三重項状態でアセトニトリルが Cu に配位し、励起状態の構造とエネルギーを変化させるためであること、Au-Cu 間の metallophilic 相互作用が重要であることを明かにした。

② **異常に短い遷移金属間結合を持つ 2 核金属錯体の構造と結合**: 遷移金属の配位数は通常は 4 から 6 である。しかし、かさ高い置換基を用いて配位数を制御することにより、2 配位の遷移金属 (Fe, Mn, Cr) 化学種が存在可能であり、それらでは金属間に異常に短い結合 (これまで知られている最も短い結合距離より更に 0.2-0.4 Å も短い結合) が形成されることを、実験と共同で見出し、結合の本性を明らかにした。さらに、金属間結合、例えば Fe-Fe 結合はスズなどの高周期典型元素との相互作用により、0.4 Å も短縮できることを理論予測し、実験的に、Fe と同族の Ru-Ru 結合距離がスズとの相互作用により著しく短くなることを観測し、理論予測を実証した。これらの結果は高周期典型元素と遷移金属の融合により豊かな元素化学が展開できる

ことを示すものとして注目された。

**③ 逆サンドイッチ 2 核錯体の電子状態とスピン多重度**：直接的な金属間結合はなくても二核金属錯体の電子状態は複雑で、多様性に富む。有機配位子をサンドイッチした Cr(I) および V(I) 二核錯体は異常に高いスピン多重度を持つことが実験的に報告され、興味を集めているが、その理由は明らかでなかった。CASPT2 法を用いて、一連の理論研究を行い、ベンゼン逆サンドイッチ錯体はスピン多重度が第 1 遷移周期、第 2 遷移周期ともに 3 族から 5 族になると 1 重項から 5 重項に増加するが、6 族、7 族になると、第 1 遷移周期ではスピン多重度が 7 重項、9 重項に増加するのに対して、第 2 遷移周期ではスピン多重度が 1 重項か 3 重項に低下すること、それは 3d と 4d の違いによることを明らかにした。

窒素分子逆サンドイッチ錯体では 3 族(Sc) から 6 族(Cr)までは side-on 配位で開殻一重項を、7 族(Mn)は side-on と end-on が同程度の安定性で高スピン状態を、8 族(Fe)から 10 族(Ni)では end-on 配位で高スピン状態を取ることを示した。さらに、これらのスピン多重度や構造の多様性は特定の非結合性 d 軌道の占有数によることを明快に示した。非結合性 d 軌道の重要性を示した数少ない例である。

以上、これまで理論的理解が乏しかった複核錯体の構造と電子状態、分子物性を微視的に解明し、電子状態を制御するための理論的指針を提案することに成功した。

**(3) 遷移金属複合系の構造と結合性の理論的研究**：実験化学で最近注目され、理論化学的にも挑戦的な 3 種類の d 電子複合系の構造と結合の理論的解明を行った。

**① 遷移金属と高周期典型元素を含む複合系の構造と電子状態**：Pt(カルベン)(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 錯体は直感的には Pt が +2 価でヤーン・テラー効果により T 型構造をとると思われるが、実際は Y 型構造を持つ。詳細な解析から Pt の NMR 化学シフトは Pt(II) よりも Pt(0) のそれに近く、Si-Si 間には結合次数 0.5 の相互作用があることなどから、この錯体は古典的な理解は不可能で、Pt(II) 錯体から Si-Si 結合が還元脱離する反応のスナップショットと見なせることを明らかにした。さらに、Pt のポリル、ゲルミル錯体、Ir ジシリル錯体でも類似構造を持つことを理論的に予測した。各種ケイ素化学種の W 錯体では、W は完全な +IV 錯体でなく、+II に近いこと、ケイ素化学種はシリケートに近いが超原子価ケイ素化学種に広く見られる 5 配位構造でなく 6 配位構造に近いこと、W は 8 配位構造であることなど、古典的描像とは異なることを指摘した。Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(AlR<sub>3</sub>) では、従来広く知られている π 受容性結合でなく、AlR<sub>3</sub> が σ 受容性軌道で結合し、η<sup>1</sup>-C 配位 CO<sub>2</sub> 錯体に近い電子状態であること、Pt(II) に SbR<sub>3</sub> が配位した錯体で

は F アニオンが付加した超原子価 5 配位 Sb 種が生成され、F アニオン検出機能を発現することを明らかにし、Pt-Bi 錯体でも同様のフッ素アニオン検出機能が期待されることを理論予測した。このように遷移金属と高周期典型元素からなる複合系は、応用化学的に有用な機能を示し、また、新しい結合論による理解が必要なことを明らかにした。

**② d 電子複合系の溶媒効果と分子物性、反応性**：Robin-Day による混合原子価錯体の区分で、2 種類の原子価状態を相互変化する Class-II と完全に共役した原子価状態を取る Class-III の相対安定性は溶媒和に大きく依存すると考えられるが、安定性と溶媒和の相関を明快に示した例はほとんど無い。最近、金属と配位子との間の混合原子価状態が Mn(III)-salen 錯体では Class-II、Ni(II)-salen 錯体では Class-III であることを示す実験結果が報告されたが、詳細は全く不明であった。本研究で開発した 3D-RISM-SCF 法および平均場近似 MD 法で溶媒和を考慮した GMC-QDPT 計算を行い、溶媒和により Class-II が安定化されること、Mn(III) と Ni(II) の違いは d 軌道エネルギー準位の違いによること、溶媒効果を考慮して初めて混合原子価状態を正しく理解できることを明快に示した。

シスプラチンは細胞内で Cl 配位子が水に置換され、抗がん作用を発揮する。溶媒効果を 3D-RISM-SCF 法で考慮し、電子状態を MP2 法で求め、この置換反応の全過程の理論的研究を行い、溶媒効果の重要性とその起源、置換反応のメカニズムを解明した。

このように d 電子複合系での溶媒和の重要性を明らかにし、溶媒和理論と電子状態理論の融合が不可欠であることを示した。これらの研究で 3D-RISM-SCF 法が強力な理論的計算法であった。

**③ Metal-Organic-Framework(MOF) の気体分子吸着と電子状態**：MOF は遷移金属元素と有機配位子から構成される新しい 3 次元無限系物質で、気体分子吸着や分離、触媒などの機能が期待されている。しかし、無限系であることから理論的研究は容易でなく、立ち遅れ居ていた。我々が開発した van der Waals クラスタの結合エネルギーの近似的評価法を用いて、Fe(II)、Pt(II) からなる Hofmann 型 MOF への CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub> 吸着を理論的に検討し、その吸着位置と吸着エネルギーの評価に成功した。また、CS<sub>2</sub> 吸着により高スピン状態から低スピン状態へと変化するのは、配位子の回転エントロピーの低下によるものであることを明快に示した。さらに、多くの MOF で見られる Paddle-Wheel 型金属錯体の配位不飽和中心への CO、N<sub>2</sub> などの吸着系の理論的検討を行い、電荷移動、静電相互作用が重要であること、C-O や N-N 伸

縮振動の高波数シフトは電荷移動でなく静電ポテンシャルによることを明らかにした。

これらは MOF の機能を分子論的に解明した先駆的な成果である。

**(4. 4) 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と機能の電子状態との関連** : La@C<sub>82</sub> などの金属内包フラーレンを化学修飾すると単結晶を形成する。理論計算により、それらが高い電気伝導度をもつことを予測した。さらに、La@C<sub>82</sub> をアダマンチルカルベンで化学修飾した単結晶は、これまでに報告された有機伝導体の中で電気伝導度の最高値を示す事を実験と共同して実証した。Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>, La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>, Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>はいずれも C<sub>80</sub> をもつが、Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> フィルムは La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> や Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> よりも二桁高い電気伝導度を示すこと、高周期典型元素で化学修飾することにより内包種の動的挙動を制御でき分子デバイスへの応用が可能であることを理論的に示した。

**(4. 5) 遷移金属錯体による触媒反応や素反応過程の理論的研究と予測** : 錯体触媒反応の理論研究は多数報告されているが、ここでは、新しい反応過程を含むものを主に取り上げ、電子的過程の解明と触媒の予測を試みた。

**① 触媒サイクルの素反応の電子的過程の解明** : Ru-オキソポルフィリン錯体によるエチレンのエポキシ化反応を DFT および CASSCF 法で検討し、炭素陽イオン機構やオキセン挿入機構でなく炭素ラジカル機構で進行すること、ポルフィリン配位子はスピンおよび電子受容により反応進行に寄与することを明らかにし、実験分野での長年の疑問を解決した。

Pt(0)錯体による Bromoborane の B-Br 結合活性化は、Pt の B 中心への求核攻撃による酸化的付加で進行し、イオン対中間体を経ること、Pd は協奏的な酸化的付加で進行すること、いずれも直接的にトランス体を与えることを明らかにした。従来、酸化的付加はシス体を与えると考えられてきたが、トランス体を一段で与える経路は極めて興味深い。

Ru(II)錯体によるシクロプロペンの C-C 結合切断は Ru-カルベン錯体を与える重要な反応であるが、その電子的過程は従来の考え方では解明できない。CASSCF/CAS-VB 法を適用し、反応過程での  $\sigma$  結合切断、2重結合の移動過程の解明に成功した。この種の理論的方法は、錯体触媒では初めての適用であり、今後、複雑な反応の電子的過程の解明に強力な方法として適用が期待される。

**②  $\sigma$  結合活性化を含む触媒反応** : Pd 錯体による直接的クロスカップリング反応 ; 芳香族炭化水素の C-H 結合をイオンの的に切断して生成する Pd-Aryl 結合とベンゾキノンをカップリングさせる直接的クロスカップリング反応や類似反応の理論的研究を行い、反応機

構を解明するとともに、全く理解不可能であった添加物効果の理論的解明に成功した。

Ni(0)-borane 錯体による水素化反応 : Ni(0) に borane が Z-配位子として配位した錯体は水素分子を活性化し、ヒドリド・ボロヒドリド錯体を生成し、スチレンの水素化を行う。この反応機構を理論的に精査することにより、金属-中性配位子の結合への酸化的付加と言う新しい反応機構で水素分子の活性化が進行することを明らかにした。

Ni(0)錯体による  $\sigma$  結合活性化を含む複雑な環化反応 : 反応機構やルイス酸添加剤の役割は全く不明であったが、Ni(0)錯体と Lewis 酸の複合系が C-O 結合を切断し、脱炭酸とアセチレンの挿入・環化を経て進行する [6+2+2] 環化付加触媒反応であることを解明した。また、Ni(0)錯体と Lewis 酸の複合系が 2つの C-C 結合を切断し、アセチレンの挿入により生理活性化合物を合成する反応の触媒サイクルと Lewis 酸の作用メカニズムを解明した。いずれも多数の遷移状態を経る複雑な反応で、このような複雑な反応機構を解明した例は稀である。

**③ 高周期典型元素化学種の触媒反応** : 高周期典型元素化合物は小分子活性化を行うが、触媒反応は Frustrated Lewis pair による水素化反応をのぞいて、報告例はほとんど無い。我々は高周期典型元素化学種の触媒作用の解明と予測を先駆的に行った。

Ge-H 化合物の反応性と触媒反応の予測 : Ge-H 化合物は遷移金属ヒドリド錯体同様、ケトンの挿入反応を行うが、遷移金属ヒドリド錯体と異なり、水素化反応は行わない。理論的研究により、生成した Ge-OR 錯体が安定すぎるため水素分子との反応が困難であることを明快に示し、それを克服するには電気陰性度の大きな置換基をもつヒドロシランを用いてヒドロシリル化を行えばよいこと、CO<sub>2</sub> やイミンのヒドロシリル化も可能であることを理論計算から予測した。

P(II)化合物を用いたアンモニア : ボランによるアゾベンゼンの水素化反応 : この反応は新しい触媒反応として注目されており、実験的に P(V)ジヒドリド化合物を活性種とした反応機構が提案されている。理論計算から、そうではなく、P-H、O-H を持つ P(III)種を活性種とする機構で進行することを明らかにし、また、高活性化を達成するための理論的予測を行い、実験分野と共同研究を行っている。このように、高周期典型元素化学種の触媒作用の特徴を解明し、また理論予測を行い、当該分野の進展に大きく貢献した。

**④ 異常原子価遷移金属錯体、金属多重結合、金属微粒子の触媒反応** : これらの触媒反応は、これまで実験的にもほとんど報告例がなく、理論的検討は全く行われていなかった。

Mo-Mo 5重結合錯体によるプロピレンの

3 量化によるベンゼンの触媒的合成反応：CASPT2 および DFT 法を用い、最初の 2+2 coupling 過程は対称的経路でなく、非対称的経路で進行すること、4+2 coupling が律速であること、分子科学的に興味深い Mo 2 原子を含むベンザインによく似た 6 員環中間体を経て進行することを明らかにした。金属間多重結合の触媒作用の特徴を解明した初めての例である。

Ni 錯体触媒による二酸化炭素利用有機ハロゲン化物のヒドロキシル化反応：不安定な酸化状態である Ni(I) 中間体を経る触媒サイクルであること、中間体における Ni(I) 種の重要性の起源を初めて明らかにした。

高分子により安定化された Au/Pd ナノ粒子による温和な Ullmann Coupling 反応：最近注目されている混合金属微粒子の触媒反応を遺伝的アルゴリズムと電子状態計算に基づいて解明した。Coupled Cluster 法 (CR-CC(2,3)法)により、金クラスターのアルコール酸化反応の反応機構を解明し、銀・アルミナ系の水素活性化における触媒-担体接触界面の重要性を明らかにした。これらはいずれも、均一系触媒反応が今後展開してゆく方向性を示唆する重要な成果である。

以上、本研究では、これまで理論的研究が乏しく、また、困難であった d 電子複合系に対して強力な理論的方法を斬新なアイデアに基づいて開発し、未解決であった諸問題の解決に成功し、さらに、理論的予測を提案するなど多くの成果を上げた。これらの成果は実験分野からも高く評価されている。

#### 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 20 件)

- 1) How Can We Understand Au<sub>8</sub> Cores and Entangled Ligands of Selenolate- and Thiolate-protected Gold Nanoclusters Au<sub>24</sub>(ER)<sub>20</sub> and Au<sub>20</sub>(ER)<sub>16</sub> (E = Se, S; R = Ph, Me)? A Theoretical Study, N. Takagi, M. Ehara, S. Sakaki 他5名, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, in press (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b04337
- 2) Isolation of a Hydrogen-Bridged Bis(silylene) Tungsten Complex: A Snapshot of a Transition State for 1,3-Hydrogen Migration, H. Hashimoto, N. Takagi, S. Sakaki 他3名, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 158–161 (2015). DOI: 10.1021/ja512336v. 査読有
- 3) Reasons Two Nonstrained C–C  $\sigma$ -Bonds Can Be Easily Cleaved in Decyanative [4 + 2] Cycloaddition Catalyzed by Nickel(0)/Lewis Acid Systems. Theoretical Insight, W. Guan, S. Sakaki, T. Kurahashi, S. Matsubara, *ACS Catalysis*, **5**, 1–10 (2015).

DOI:10.1021/cs501653s 査読有

- 4) C-Cl Bond Activation on Bimetallic Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations, B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22188–22196 (2014). DOI: 10.1021/jp5074472 査読有
- 5) Sc<sub>2</sub>@C<sub>66</sub> Revised: An Endohedral Fullerene with Scandium Ions Nestled within Two Unsaturated Linear Triquinanes, M. Yamada, J. -D. Guo, S. Nagase, 他9名, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7611–7614 (2014). DOI: 10.1021/ja5035649 査読有
- 6) The Crucial Roles of MgCl<sub>2</sub> as a Non-innocent Additive in the Ni-Catalyzed Carboxylation of Benzyl Halide with CO<sub>2</sub>, F. B. Sayyed, S. Sakaki, *Chem. Commun.*, **50**, 13026 – 13029 (2014). DOI: 10.1039/c4cc04962d 査読有
- 7) The important role of the Mo–Mo quintuple bond in catalytic synthesis of benzene from alkynes. A theoretical study, Y. Chen, S. Sakaki, *Dalton Trans.*, **43**, 11478–11492 (2014). DOI: 10.1039/c4dt00595c 査読有
- 8) Catalytic Transfer Hydrogenation by Trivalent Phosphorus Compound: Phosphorus-Ligand Cooperation Pathway or PIII/PV Redox Pathway? G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Sakaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **128**, 4721–4725 (2014). DOI: 10.1002/anie.201311104 査読有
- 9) Theoretical Study of One-Electron Oxidized Mn(III)- and Ni(II)-Salen Complexes: Localized vs Delocalized Ground and Excited States in Solution, S. Aono, M. Nakagaki, T. Kurahashi, H. Fujii, S. Sakaki, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, 1062–1073 (2014). DOI.org/10.1021/ct401014p 査読有
- 10) Efficient Catalyst for Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: Interplay of Theoretical and Experimental Studies, G. Zeng, S. Sakaki 他3名, *ACS Catal.*, **4**, 1010–1020 (2014). DOI: 10.1021/cs401101m 査読有
- 11) Absorption of CO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> into the Hofmann-Type Porous Coordination Polymer: Electro-static versus Dispersion Interactions, M. M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4840–4849 (2013). DOI: 10.1021/ja400537f 査読有
- 12) 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.*, **135**, 8955–8965 (2013). DOI: 10.1021/ja402039b

- 査読有
- 13) Carbide Cluster Metallofullerenes: Structure, Properties, and Possible Origin, X. Lu, T. Akasaka, and S. Nagase, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1627-1635 (2013). DOI: 10.1021/ar4000086 査読有
  - 14) Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au<sub>8</sub><sup>+</sup>: Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations, J.A. Hansen, M. Ehara, P. Piecuch, *J. Phys. Chem. A* **117**, 10416-10427 (2013). DOI: 10.1021/jp4030969 査読有
  - 15) 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). DOI: 10.1021/jp307879j 査読有
  - 16) 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). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.06.045 査読有
  - 17) A Theoretical Study of an Unusual Y-Shaped Three-Coordinate Pt Complex: Pt(0) sigma-Disilane Complex or Pt(II) Disilyl Complex?, N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11749-11759 (2012). DOI:10.1021/ja304110h 査読有
  - 18) Multi-State CASPT2 Study of Native Iron(III)-dependent Catechol Dioxygenase and Its Functional Mod-els: Electronic Structure and Ligand-to-Metal Charge-Transfer Excitation, N. Nakatani, Y. Hitomi, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 4781-4789 (2011). DOI:10.1021/jp110045f 査読有
  - 19) "Two-Coordinate First Row Transition Metal Complexes with Short Unsupported Metal-Metal Bonds", H. Lei, J. -D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17399-17401 (2010). DOI: 10.1021/ja1089777 査読有
  - 20) Theoretical Study of Excited States of Pyrazolate- and Pyridinethiolate-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complexes: Relationship between Geometries of Excited States and Phosphorescence Spectra, K. Saito, Y. Nakao, K. Umakoshi, and S. Sakaki, *Inorg. Chem.*, **49**, 8977-8985 (2010). DOI: 10.1021/ic101257 査読有
- [学会発表] (計 3 件)
- 1) S. Sakaki, Heterolytic C-H  $\sigma$ -Bond Activation Reaction; Driving Force,

Regioselectivity, Orbital Mixing, and Its Application to Pd-Catalyzed Direct Cross-Coupling Reaction, 9<sup>th</sup> WATOC, 2011/7/17-22 Sanchiago de Compostella, (Spain).

- 2) 榊 茂好, 遷移金属複合系の構造と反応の理論および計算化学研究、日本化学会第94春季年会、2014/3/26-29, 名古屋大学
- 3) S. Sakaki, Spin-Multiplicity Issues of Transition Metal Complexes: Theoretical Understanding, 41th ICCS, 2014/7/21-25, Singapore (Singapore).

[図書] (計 2 件)

- 1) S. Sakaki, Practical Aspects of Computational Chemistry II, ED. By J. Leszczynski, M. K. Shukla, Springer, 2012, pp.391-470
- 2) 山口、榊、増田編著、「金属錯体の量子・計算化学」、三共、2014年、pp.250-268.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他] 内閣府主催科学技術フェスタ in Kyoto、大学の市民向け開放、高校への出前講義 (城南高校、洛北高校、膳所高校) などに参加し、研究紹介した。

ホームページ等: <http://www.sakakigroup.fukui.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

榊 茂好 (SAKAKI Shigeyoshi)

京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員

研究者番号: 20094013

### (2) 研究分担者

永瀬 茂 (NAGASE Shigeru)

京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員

研究者番号: 30134901

江原正博 (EHARA Masahiro)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構 (岡崎共通研究施設)・教授

研究者番号: 80260149

中尾嘉秀 (NAKAO Yoshihide)

九州産業大学・工学部・準教授

研究者番号: 40362462

### (3) 連携研究者 なし