

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03770

研究課題名(和文) 遷移金属複合系の電子状態制御と構造、物性、反応の理論的研究

研究課題名(英文) Electronic Structure Control, Geometry, Property, and Reaction of Complex systems Consisting of Transition Metal Element: Theoretical study

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属元素を主成分とする複合電子系の電子状態理論研究を行い、理論的予測を試みた。主な結果を以下示す：Auのナノクラスター化合物、PdおよびSiのナノプレート化合物などの理論的研究ではaurophilic相互作用や7配位Siの存在と結合の特徴を解明した。窒素分子やエチレンをサンドイッチした逆サンドイッチ錯体や混合原子価錯体の吸収スペクトルをCAS-PT2法やMCQDPT法で検討し、前者ではスピン状態の支配因子を、後者では電子状態の局在性・非局在性の支配因子を解明した。シグマ結合活性化反応やクロスカップリング反応の理論的研究で、反応機構と遷移金属元素の触媒作用メカニズムを解明した。

研究成果の概要(英文)：We investigated complex systems consisting of transition metals as main component, using electronic structure theory. Geometry and bonding nature of Au cluster compounds were studied with DFT and SCS-MP2 methods and the importance of aurophilic interaction was clearly displayed. In the DFT study of nanoplate compounds consisting of Pd and Si, the presence of seven-coordinate Si species and its bonding nature were elucidated. In CAS-PT2 of inverse sandwich dinuclear complexes containing dinitrogen or ethylene as bridging ligand, varieties of spin multiplicity and its dependence on the metal center were discussed. In GMC-QDPT study of mixed-valence Mn(III) and Ni(II) compounds, the relationship of localization/delocalization with d orbital energy was elucidated. Sigma bond activation and cross-coupling reactions were theoretically investigated and the catalysis of transition metal element was discussed based on electronic structure.

研究分野：物理化学・理論化学

キーワード：電子状態理論 遷移金属錯体 構造 分子物性 化学結合 触媒作用 有機金属錯体

(1) 研究開始当初の背景

遷移金属元素を中心要素とし、高周期ヘテロ元素や有機官能基を含む分子や分子集団は、構造や物性、反応性が多様性に富むことから、基礎および応用化学双方で重要な研究対象となり、大きな興味もたれている。これは、遷移金属のd-d 軌道エネルギーギャップが小さいため、多様なスピン状態や酸化状態を取ることが可能なためと考えられる。同様に、高周期ヘテロ元素も超原子価状態を取ることが可能である。これらが、有機官能基のs, p 電子系や典型金属の空軌道や δ + 電荷と互いに相互作用し合うことにより、複雑な複合電子系となり、しかも、共存する置換基、官能基、溶媒、結晶場などにより様々に変化できる柔軟な電子状態を取りえることになる。この結果、遷移金属元素を鍵成分とし、高周期ヘテロ元素や有機官能基を含むd電子複合系は多様な構造と結合性、物性、反応性を示すことが可能となり、物理化学、分子科学、錯体化学分野ばかりでなく、材料科学、触媒化学、光化学などでも重要な研究対象となっている。しかし、それらの多様で複雑な電子状態や構造のため、その理論的研究は第2周期典型元素からなる分子、分子集団に比べて圧倒的に困難である。従来理論的研究を振り返ってみよう。遷移金属元素を含む複合系の理論的研究では、これまで、系が大きいことから、配位子や官能基を単純化したモデル系の高精度波動関数理論計算や大規模系のDFT計算によるものがほとんどである。諸熊らのONIOM法は大きな分子の理論計算に用いられているが、周辺の置換基や官能基の電子的効果は中心の高精度計算部分に直接取り込めないと言う欠陥がある。また、DFT法はvan der Waals相互作用を経験的に評価せざるを得ない。また、金属間多重結合や金属と酸素分子の相互作用を正しく記述できないなどの本質的な欠点もある。遷移金属元素を含む分子や分子集団は柔軟な電子系を持ち、溶媒内での化学事象の理論計算では溶媒効果を正しく見積もる必要もある。しかし、現在の連続誘電体モデル(PCM法)では溶媒効果の詳細(例えば動径分布関数)を明らかにすることは出来ない。遷移金属複合系は結晶などの中で物性研究が行われているにもかかわらず、結晶の効果を取り込んだ高精度計算は皆無である。従って、遷移金属元素を含む分子および複合分子系の理論計算では、周囲の環境も考慮した高精度計算を可能とする理論的計算法の開発が不可欠である。我々は特定領域研究「実在系の分子理論」や特別推進研究(いずれも代表は榊 茂好)において、これらの理論化学における弱点を克服してきた。例えば、置換基の電子的効果を取り込むモデルポテンシャル法(FOC-QCP法)を開発し、高精度電子状態計算であるCCSD(T)法を実在系に適用可能な途を開いた。この方法は化学的精度で反応熱を与えることが可能であり、置換基の電子的効果を系統的に変化させ、立体反発と独立に評価すること

を可能とした。また、溶媒効果もRISM-SCF法により高精度に取り込むことに成功した。佐藤らによるRISM-SCF-SEDD法は非常にすぐれており、多数の有機分子や生体分子へ適用され、溶媒効果の解明に大きな力を発揮している。遷移金属錯体にも適用され、反応挙動を正しく記述した。しかし、溶媒和構造は3次元であるが、3次元の溶媒和効果を1次元的な表現に焼き直して溶媒和を計算する。この点で、分子全体としての極性が高く、また、配位結合と言う極性の高い結合を3次元的に持っていて、しかも、サイズの大きな金属錯体に適用することは、我々の経験では困難な場合が多い。また分子性結晶では隣接分子や結晶内の立体、静電効果を正しく見積もる必要があるが、分子性結晶での高精度計算は従来、ほとんど行われていない。物性物理の分野では無限系に対して周期境界条件の下で第一原理計算が適用されているが、多くの場合、平面波基底を用い、汎関数もGGAレベルに限られている。従って、スピン状態の研究や擬縮退電子系に適用することは困難である。このように、遷移金属元素を中心とするd電子複合系の正しい理論計算を行うには、これらの方法では不十分である。

このような状況は、柔軟なd電子複合系の理論研究を行うためには、溶媒効果の正しい評価、分子性結晶効果の評価が不可欠であることを示している。我々は、溶媒効果を3次元に取り扱うには3D-RISM法を電子状態理論と組み合わせることが必要であると考え、特別推進研究の一環として3D-RISM法を高精度化して電子状態計算と組み合わせた。この方法は、post-Hartree-Fock計算法と組み合わせることも可能で、擬縮退系の高精度計算に威力を発揮しているが、今だ、適用例は乏しく、一層の検討が必要である。また、分子性結晶の高精度計算を行うためのQM/MM計算法を提案し、予備的な検討を行って、遷移金属錯体の結晶に適用し、結晶軸さえも最適化出来ると言う優れた結果を得ることが出来た。しかし、最近、スピנקロスオーバー錯体や結晶中の異性化反応の理論的研究を行ったところ、標的QM分子の周囲の1層目はQMで取り扱う必要があった。このことは、QM分子数を大きく取る必要を示している。以上のように、大規模なd電子複合系について、より高度な理論計算法が必要であることを示している。

(2) 研究の目的

このような背景から、本研究では、遷移金属元素を中心とするd電子複合系の電子状態と構造、物性、反応性の関連を電子論に立脚して解明し、その柔軟な電子状態の制御を目的として、以下の検討を行う：(i)多参照波動関数理論による多核金属錯体や金属間多重結合を持つ擬縮退電子系の構造、結合、物性と配位子による電子状態制御、(ii)3D-RISM-SCF法の高精度化と溶媒和に

よる d 電子擬縮退系の電子状態と触媒反応制御、(iii) 分子性結晶のため FMO-QM/MM 計算法の開発とプログラム作成、(iv) 有機金属化学反応や錯体触媒反応の精密解析などの理論研究を行い、d 電子複合系の分子設計と反応制御の電子論的解明と理論的提案を行う。

(3) 研究の方法

以下に述べるように、電子状態理論計算法において、置換基、溶媒、分子性結晶内の無限周期分子集団などの周囲の電子的および立体的効果を効率よくとりこむことが、周囲の状況で容易に変化する複雑な電子状態を持つ d 電子複合系の高精度理論研究を行うためには不可欠である。本研究では、効率よく周囲の電子的、立体的効果を取りこむ方法の開発、および、それらを用いて大規模な d 電子複合系の電子状態計算を行い、d 電子複合系の分子設計と反応制御の電子論的解明と理論的提案を行う。以下、項目ごとに詳細を述べる：

FOC-QCP 法を用いた DMRG-CASPT2 計算による大規模 d 電子擬縮退系の構造、物性、電子状態制御：FOC-QCP 法のパラメーターを開発し、同時に、大規模な CASSCF 計算が可能な Density matrix renormalization group (DMRG)法を MOLPRO にインストールする。

溶媒効果と擬縮退電子状態を持つ d 電子複合系の電子状態制御：大規模な d 電子複合系で、しかも、電荷を持つ場合、これまでの RISM-SCF 法は収束がよくなく、実用的に問題があった。そこで、three-dimensional RISM (3D-RISM)法を DFT および MC-SCF 法と組み合わせた 3D-RISM-SCF 法を開発し、GAMSS に実装する。また、同様のアイデアに基づいて固体触媒担体表面の embedded cluster モデルの構築を行う。

分子性結晶のための FMO-QM/MM 計算法の開発とプログラム作成：これまでに分子性結晶の電子状態計算のための QM/MM 法を開発しているが、一層の精度を確保するために、FMO と組み合わせる方法を開発し、GAMSS に実装する。また、同様のアイデアに基づいて固体触媒担体表面の embedded cluster モデルの構築を行う。

錯体触媒反応および有機金属化学反応の理論的研究；多くの錯体触媒反応や有機金属化学反応の DFT 算が行われているが、本研究でもこれまで明らかになっていなかった反応を取り上げ、DFT 法および post-Hartree-Fock 法で検討する。また、この種の理論的研究では解析が十分でなく、単に構造とエネルギー変化を出したのみの研究が多く、本質の解明には至っていない。本研究では、Fragment Molecular Orbital 解析などにより、本質を明らかにする。

(4) 研究成果

FOC-QCP 法を用いた DMRG-CASPT2 計算

による大規模 d 電子擬縮退系の構造、物性、電子状態制御：置換基に関する FOC-QCP のパラメーターを新たに開発したが、その使用を現在、検討している。その準備として逆サンドイッチ錯体のスピン状態および Cr, Mo の三核錯体について、モデル系で予備計算を行い、現状で電子状態やスピン状態を制御する因子の解明に成功した。また、金属多重結合の解析のため、LMO-CAS-CI 法を用いて結合次数、スピン分布を明らかにした。

窒素分子の異核 2 核逆サンドイッチ錯体のスピン状態に関する理論的解析；この錯体は逆サンドイッチ 2 核錯体では最も電子状態が複雑である。(Cr, Mn)錯体では B₁ 状態が基底状態であり ²-side-on 構造の 10 重項が最も安定であった。この種のサイズの錯体としては非常に高いスピン多重度で、興味深い。また、¹-end-on 構造は、²-side-on 構造よりも不安定であった。(Mn, Fe)錯体では 8 重項が基底状態であり、等核の (Mn, Mn)、(Fe, Fe)錯体の中間のスピン多重度となる。(Cr, Mn)錯体の ²-side-on 構造の B₁ 状態では、 $\pi(yz)$ 結合は主に Cr の dyz 軌道と N₂の π^*_z 軌道から形成され、最も軌道エネルギーが低く 2 電子占有となる。一方、Mn の dyz 軌道はこの MO に関与せず非結合性軌道として 1 電子占有されている。結果として 1 つの 2 電子占有軌道と、Mn に 5 つ、Cr に 4 つの計 9 つの 1 電子占有軌道が現れ、全体として 10 重項状態をとることが明らかになった。金属原子 窒素分子間の結合の性質が似ている Mn, Fe の異核錯体では等核錯体に類似した 1 つの電子状態をとるのに対し、(Cr, Mn)、(Cr, Fe)錯体は、そのスピン多重度や結合が等核錯体と大きく異なる 2 つの電子状態が存在する。それぞれの電子状態は、N₂が片方の金属とより強く結合した状態に相当し Cr 原子との結合が強い B₁ 状態がより安定である。これは Cr が Mn, Fe より d 軌道エネルギーが高いためである。このように異核逆サンドイッチ錯体は分子科学的に興味深い電子状態とスピン状態を持ち、それらが金属の d 軌道エネルギーと窒素分子の π^* 軌道との相互作用で理解可能であることを明らかにした。窒素分子の等核 2 核逆サンドイッチ錯体やエチレンの逆サンドイッチ錯体についても CASPT2 法による理論解析を行い、電子状態とスピン状態を解明した。

Cr および Mo の金属間多重結合連結三核錯体の金属間結合に関する理論研究：ジピリルアミンを配位子とし、金属-金属結合を有する Cr 三核錯体は金属間多重結合が連結されており、電子状態と化学結合は結合論・無機配位化学において、興味を持たれている。金属間多重結合は静的電子相関が大きいことから連結された金属多重結合の理論計算は理論計算の観点からも興味を持たれる。本研究では、多参照理論に基づいた DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いて多中心重金属結合を有する錯体の電子状態の解明試み

た。DFT法を用いた構造最適化を行った結果、Cl錯体、N₃錯体の双方で2つのCr-Cr結合長の長さが等しい対称な安定構造が得られた。そのCr-Cr結合長はそれぞれ2.464Å及び2.461Åであり、対称構造を持つCl錯体の実験値2.365Åよりも約0.1Å長い。DMRG-CASSCF法ではDFT法よりも結合長が過大評価されたが、DMRG-CASPT2法では2.40Å付近で極小になり、実験値に近い結果が得られた。

Clを持つCr三核錯体の基底状態は5重項であり、二核錯体と同様に、型と型が1つ型が2つの計4つの結合性軌道を有する。結合性軌道の占有数は軌道が1.45, 2つの軌道が1.19, 軌道が1.04であり多配置性が非常に大きいことが示された。同じ配位子をもつ二核錯体Cr₂(dpa)₄の占有数はそれぞれ、が1.65, が1.55, が1.16であることから、二核錯体と比較して、三核錯体では結合性が大きく減少している。また三核錯体では二核錯体とは異なり、中心のCr原子の軌道を含まない非結合性軌道が4つ存在する。非対称構造ではこれらの非結合性軌道の代わりに、結合長の長い側の末端のCr原子に局在化したd軌道が自然軌道として得られた。

局在化軌道を用いたCASCI法を行い、各構造における金属原子のスピン密度を求めた。対称構造では末端のCr原子は3.27のスピンを、中央Cr原子は末端Crとは逆向きスピン2.54をもち、系全体として5重項をとる。これらの値は二核錯体の反結合性軌道の占有数から見積もられるラジカル性(2.09)よりも相当程度大きい。また非対称構造になると、結合長の長い離れたCr原子はスピンの増加、より短い結合長をもつ2つのCr原子はスピンの減少するが依然として3つのCr原子すべてが大きなスピンをもっていることがわかる。

自然軌道の占有数からは3つの金属原子に非局在化した結合次数しか得られないため、局在化軌道の密度行列を基に2原子間の金属結合に分割した結合次数を求めた。自然軌道を用いたCl錯体の金属結合の全体の結合次数は0.90であるが実際の2原子間の結合は0.63とさらに小さいことが示された。

このような遷移金属三核錯体の金属間多重結合を正しく理解した例は始めてである。

溶媒効果と擬縮退電子状態を持つd電子複合系の電子状態制御：これまでに3D-RISM-SCF法を開発し、MP2法などと組み合わせた理論計算を行って来たが、擬縮退系への適用を可能にするようMC-SCF法との組み合わせを可能とし、GAMESSに実装した。

金属サレン錯体の一電子酸化体は、金属、置換基、溶媒分子の種類によって、ラジカル中心がサレン配位子内で局在化もしくは非局在化した原子価異性状態を示し、電子状態の観点からも興味深い。これらの電子状態の違いと溶媒依存性について、溶媒分布を積分

方程式で決定する3D-RISM法を多参照電子状態理論のGMC-QDPT法を組み合わせた3D-RISM-GMC-QDPT法を用いて検討した。Ni(II)やMn(III)の四配位平面型錯体では、サレン内の2つの(OPh-CN)基が同じ置換基Rを持つ場合、Ni(II)では2つの(OPh-CN)間にラジカル中心が非局在化したクラス3(Robin-Dayの分類)、Mn(III)では片方の(OPh-CN)に局在化したクラス2に分類されることを明らかにした。

また、Co(II)-salenの五配位四角錐型錯体の一電子酸化体は複雑な振る舞いを示し、DMSOのような強い配位性溶媒中では金属が酸化されたCo^{III}(salen)が観測されるが、CH₂Cl₂のような無配位性溶媒中では、L = トリフラート(OTf)やトシル(OTs)の場合、Co^{III}(salen)状態とサレン配位子が酸化されたCo^{II}(salen^{•+})の両方の性質を示す事が、近年、実験的に明らかになっている。NMRの分解能ではCo^{III}(salen)とCo^{II}(salen^{•+})の共存が共鳴効果と熱平衡のどちらに由来するのか、結論付けられない。本研究ではこの原子価異性の問題を3D-RISM-SCF-GMC-QDPT法を用いて検討した。

Co錯体1a-OTfの分子性結晶はOTf⁻の配向の異なる2つの構造1a-OTf-Iと1a-OTf-IIから構成されており、両者の構造ともQM/MM計算によって、実験値との誤差0.05Å程度で良く再現できた。また、それらの基底状態において主配置の係数から算出されたCo^{III}(salen)とCo^{II}(salen^{•+})状態(•はラジカルを示す)は、1a-OTf-I、1a-OTf-IIの両者とも30%と50%であり、実験値の60%と40%^[3]に近い結果が得られ、Co^{III}とCo^{II}の共存は共鳴効果による事が示された。CH₂Cl₂溶媒中の1a-L、1b-L(L = OH₂, OTf⁻, OTs⁻)については溶質および、溶媒和構造を3D-RISM-DFT法で求め、4SA-GMC-QDPT計算を行った。1a-L(L = OH₂, OTf⁻, or OTs⁻)の場合、第一励起への振動子強度fが第二、第三励起へのfより非常に大きい。これは実験の吸収スペクトルが低エネルギー領域において1つのピークを示す特徴と一致している。またΔEの実験値がOH₂(0.93 eV) < OTf(1.08 eV) < OTs(1.23 eV)の順に大きくなる実験結果も再現された。基底状態は、L = OH₂, OTf⁻, OTs⁻の順にCo^{III}性が増大している。しかし、Lのない1aの基底状態ではCo^{III}(salen)性が示されなかった。一方、1b-OTfの場合、1.03、1.24 eVに2つのピークが実験的に観測されている^[3]、4SA-GMC-QDPT計算でもΔE = 1.05、1.53 eVに2つの吸収が示され、それらのfは同程度の値となっており、実験結果を再現した。これは第一励起へのfのみが大きい1bや1b-OH₂の場合とは異なる特徴であり、共鳴効果の程度の違いから生じていることを明らかにした。

分子性結晶のためのFMO-QM/MM計算法の開発とプログラム作成：これまでに分子性結

晶のための QM/MM 法を開発し、Pt(II)や Pt(IV)錯体の結晶構造など、いくつかの応用に成功している。しかし、結晶中の化学反応や吸収・発光スペクトルの理論的研究には近接分子を QM に取りこむ必要がある。そこで、FMO 近似で周辺分子の効果を取りこむ方法を開発し、GAMESS に実装した。

結晶内での Ru(II)-SO₂ 錯体の異性化反応の理論的研究：この異性化反応は光照射によって生じた 0 配位構造(異性体 I)、SO 配位(異性体 II)の異性体が熱的に最安定構造(S 配位)にもどるものであり、分子記憶素子への応用が期待されている。気相中での異性化反応を検討したところ、共存配位子が H₂O や Py(ピリジン)の場合、異性体 II は異性体 I よりも不安定で、結晶中で観測される異性体 I → 異性体 II → S 配位構造の異性化が起こらない、という結果であった。溶媒効果を 3D-RISM-SCF-DFT 法で取りこみ、溶媒内でのエネルギー変化を検討したところ、異性体 I は異性体 II よりも不安定であり、結晶中と同様に、異性体 I → 異性体 II → S 配位構造の異性化反応は起こるが、活性障壁は実験結果とは定性的に異なっていた。分子性結晶のための QM/MM 法を使用すると、活性障壁も実験結果と矛盾のない結果となった。このように conventional な DFT 法や post-Hartree-Fock 法で分子性結晶内での化学反応の遷移状態や活性障壁を求めた例ははじめてである。

Metal-Organic-Framework (MOF)への気体分子吸着の理論研究：高分子錯体である MOF への気体分子吸着は、最近、基礎および応用分野で多くの興味を惹きつけている。我々が開発した QM/MM 法は高分子には適用できない。そこで、MOF への気体分子吸着には無限系に周期境界条件下での DFT 法を適用し、クラスターモデルに post-hartree-Fock 法を適用する Haybrid 法を使用すれば、精度よく気体分子吸着熱を算出できることを示した。これは ONIOM 法とは厳密には異なり、dispersion 作用を pair-wise correction で見積もる方法である。この方法を Fe(II)を金属中心とする構造柔軟性を有する MOF への CO₂の吸着に応用し、gate-opening 吸着がなぜ起きるのか、また、通常の Langmuir 型吸着等温線と異なる S 字カーブを持つ吸着等温線でなぜ吸着が進行するのか、解明した。吸着エンタルピーは 0.5 kcal mol⁻¹の精度で実験結果を再現し、吸着自由エネルギーも 0.5 から 0.8 kcal mol⁻¹の精度で再現できた。この方法は MOF への気体分子吸着の標準的な方法と考えられる。

固体触媒の担体の embedded cluster model の開発：金属酸化物の担体の表面を切り出したクラスターモデルを用いて post Hartree-Fock 計算を行うための静電荷埋め込みモデルを開発し、典型的な担体である Al₂O₃や AlPO₄に適用し、スラブモデルでのフロンティア軌道を再現することに成功した。紙

面の都合上、詳細は割愛する。

錯体触媒反応および有機金属化学反応の理論的研究；多くの錯体触媒反応や有機金属化学反応の理論的研究を行った。代表的な 2, 3 の結果を以下に示す。

Pt(0)錯体による B-F 結合活性化に関する理論的研究：B-F 結合は非常に強く、単に切断することは困難であるが、Pt(0)錯体への酸化的付加反応で切断されることが実験的に報告されている。この反応の理論研究を行い、反応は Pt(0)中心が B 原子へ求核攻撃を行い進行すること、その際に、反応系内に共存する基質である BF₃ が F 原子に相互作用し、求核攻撃を促進することなどを明らかにした。このアイデアを利用すると Si-F 結合も活性化が可能であることを予測した。

Mo-Mo 5 重結合による H-H, C-H, O-H 結合活性化反応の理論化学研究：金属多重結合の有機金属化学反応の報告例は数すくない。最近報告された Mo-Mo 5 重結合による H-H, C-H, O-H 結合活性化反応に関する理論研究を行い、反応に Mo-Mo 金属間の d_δMO が重要な働きをしていることを明らかにした。

Pd/Cu 協奏触媒反応におけるトランスメタル化に関する理論研究：Pd 触媒サイクルと Cu 触媒サイクルからなる協奏触媒反応は、入手容易な基質からクロスカップリング反応が可能であることから、最近、注目されている。しかし、鍵過程であるトランスメタル化に関する知見は乏しい。トランスメタル化に関する理論計算研究を行い、反応は sp³-C 周囲の inversion で進行すること、その遷移状態には C に結合したフェニル基が C 周囲の平面構造を安定化させているためであることを明らかにした。

(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 38 件)

N. Takagi, K. Ishimura, M. Matsui, R. Fukuda, T. Matsui, T. Nakajima, M. Ehara, and S. Sakaki, How Can We Understand Au₈ Cores and Entangled Ligands of Selenolate- and Thiolate-Protected Gold Nanoclusters Au₂₄(ER)₂₀ and Au₂₀(ER)₁₆ (E = Se, S; R = Ph, Me)? A Theoretical Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 2015, 8593-8602 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b04337

M. Matui and S. Sakaki, Characterization of AlPO₄(110) Surface in Adsorption of Rh Dimer and Its Comparison with γ -Al₂O₃(100) Surface: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. C*, 119, 2015, 19752-19762. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02691

H. Kameo, S. Sakaki, Activation of Strong Boron-Fluorine and Silicon-Fluorine sigma-Bonds:

Theoretical Understanding and Prediction, Chem. Eur. J., 21, 2015, 13588-13597 (2015). DOI: 10.1002/chem.201502197

Y. Chen, Y. Sunada, H. Nagashima, S. Sakaki, Theoretical Study of Pd₁₁Si₆ Nanosheet Compounds Including Seven-Coordinated Si Species and Its Ge Analogues, Chem. Euro. J., 22, 2015, 1076-1087 (2015). DOI: 10.1002/chem.201503489

M. Nakagaki and S. Sakaki, CASPT2 study of inverse sandwich-type dinuclear 3d transition metal complexes of ethylene and dinitrogen molecules: similarities and differences in geometry, electronic structure, and spin multiplicity, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2015, 16294-16305 (2015). DOI: 10.1039/c5cp01350j

S. Aono, S. Sakaki, 3D-RISM-MP2 Approach to Hydration Structure of Pt(II) and Pd(II) Complexes: Unusual H-Ahead Mode vs Usual O-Ahead One, J. Chem. Theory Comput. 2016, 12, 1189-1206. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b01137

G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Sakaki, Theoretical Study of Hydrogenation Catalysis of Phosphorus Compound and Prediction of Catalyst with High Activity and Wide Application Scope, ACS Cat. 6, 2016, 6, 4859-4870. DOI: 10.1021/acscatal.5b02968

M. Nakagaki, S. Sakaki, Hetero-dinuclear complexes of 3d metals with a bridging dinitrogen ligand: theoretical prediction of the characteristic features of geometry and spin multiplicity, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 26365-26375. (Hot paper) DOI: 10.1039/c6cp03312a

GX. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Sakaki, Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane by Pincer-Type Phosphorus Compounds: Theoretical Prediction, J. Am. Chem. Soc. 138, 2016, 13481-13484, DOI: 10.1021/jacs.6b07274

Y. Chen, S. Sakaki, Mo-Mo Quintuple Bond is Highly Reactive in H-H, C-H, and O-H σ -Bond Cleavages Because of the Polarized Electronic Structure in Transition State, Inorg. Chem. 2017, 56, 4011-4020. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03103

H. Hong, Z. Zhao, S. Sakaki, [2+2]-type Reaction of Metal-Metal σ -Bond with Fullerene Forming an η^1 -C₆₀ Metal Complex: Mechanistic Details of Formation Reaction and Prediction of a New η^1 -C₆₀ Metal Complex, Inorg. Chem., 56, 2017, 6746-6754

(2017). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00902

Y. Chen, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, S. Sakaki, A coordination strategy to realize a sextuply-bonded complex, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 2017, 14947-14954. DOI: 10.1039/c7cp00871f

S. Aono, M. Nakagaki, S. Sakaki. Theoretical study of one-electron-oxidized salen complexes of group 7 (Mn(III), Tc(III), and Re(III)) and group 10 metals (Ni(II), Pd(II), and Pt(II)) with the 3D-RISM-GMC-QDPT method: localized vs. delocalized ground and excited states in solution, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 2017, 16831-16849. DOI: 10.1039/c7cp02992f

H. Zheng, K. Semba, Y. Nakao, S. Sakaki, How to Control Inversion vs. Retention Transmetalation between Pd^{II}-Phenyl and Cu^I-Alkyl Complexes: Theoretical Insight, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 14065-14076. DOI: 10.1021/jacs.7b04383

[学会発表](計 75件)

S. Sakaki, "Theoretical understanding of catalysis by transition metal complex with unusual valence", Pacificchem2015, Honolulu, Dec. 15 to 20(Invited).

S. Sakaki, "Theoretical Approach to Solid Systems such as MOFs and Metal Oxide Surface", The 8-th Asia-Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, India, Dec. 15-17, 2017 (Invited)など

[図書](計 0件)

[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.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・シニアリサーチフェロー

研究者番号: 20094013

(2) 研究分担者

青野信治 (AONO Shinji)

京都大学・福井謙一記念研究センター・福井フェロー

研究者番号: 70750769

中谷直輝 (NAKATANI Naoki)

首都大東京理工学研究科・准教授

研究者番号: 00723529

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし