

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14437

研究課題名(和文) 分子性結晶のためのQM/MM法の開発と結晶内金属錯体の理論化学

研究課題名(英文) Theoretical study of transition metal complex in crystal: Improvement of QM/MM approach for molecular crystal

研究代表者

青野 信治 (Aono, Shinji)

京都大学・福井謙一記念研究センター・特定研究員

研究者番号：70750769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、結晶内の着目分子について量子力学計算で求めた点電荷分布を、対応する無限周期的な周囲分子集団のそれと等しいと見做し、着目分子の電子状態と周囲分子の点電荷分布を自己無動着に決めたQM/MM法によって分子結晶のモデル化を行った。また、構成した分子結晶の点電荷分布モデルを無限周期MM領域として利用する事で、結晶中における遷移金属錯体の吸収・発光スペクトルの計算や異性化反応、また混合原子価性などについて議論した。気相中や液相中での計算結果のそれらと比較する事で結晶効果の特徴を明らかにし、実験面だけでは不明であった原因などについて微視的な分子の観点から明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまで理論的研究がほとんど行われてこなかった分子性結晶内での遷移金属錯体の電子状態と構造、分子物性、反応性を明らかにした研究である。我々の行ったQM/MM法はQM分子-MM分子間相互作用の記述精度に問題が残るが、着目するQM分子をCCSD(T)法やCASPT2法などの高精度な電子状態計算で扱えるという点は、現在普及している平面波DFT法では扱えない学術的問題に対しても解答を与え得る。また本研究で行った遷移金属錯体から成る分子結晶は、機能材料への応用の面でも期待でき、その分子機能制御の足掛かりになる事は社会発展の上でも意義がある。

研究成果の概要(英文)：The theoretical study of luminescent spectra, chemical reactions, and mixed-valence characters in molecular crystals is a challenging research target. For such investigations, we have improved the crystal model and modified the quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) method based on the periodic MM crystal model with the self-consistent point charges. In our method, QM molecule is embedded in infinitely periodic MM crystal, the point charges and geometries of which are determined as mirror image of the QM molecule in the self-consistent field manner by applying the translational and symmetrizing operations to the subunit of the minimum unit cell. We compared the molecular properties and reactions in crystal with those in gas phase and solution, discussed the characteristic differences, and successfully elucidated the reason why from the microscopic molecular viewpoints.

研究分野：理論化学

キーワード：QM/MM法 分子結晶 結晶効果 吸収・発光スペクトル 異性化反応 混合原子価性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は、通常、中心要素である遷移金属原子の d-d 軌道エネルギー差が小さいため、多様なスピン状態や酸化状態を取る事が可能であり、その電子状態が金属と配位子の組み合わせで決定されることから、構造、結合、分子物性や反応性が多様性に富み、電子状態との関連が興味を持たれている。特に溶液中や結晶中において、周囲の分子からの影響に対して電子状態が柔軟に変化できるという特徴を持つため、基礎化学だけでなく分子材料や分子デバイスの開発などの応用化学の面でも遷移金属錯体は重要な研究対象となっている。しかし、複雑で、周囲から摂動を受け易い柔軟な電子状態を持つという事は周囲の分子からの相互作用を取り込んだ高精度の電子状態計算が必要であるという事を意味する。特に、静電相互作用は長距離力であるから、多くの結晶において存在する対イオンを正しく考慮すべきである。

分子性結晶からの影響を電子状態計算に取り入れる手法として、当時、主に次の3つが挙げられた。ONIOM法、FMO法、平面波基底を利用した周期的DFT法である。ONIOM法は、蛋白、基質、触媒など大規模な系において様々な成功を収めているが、高精度レイヤーの計算の際には他の領域からの影響を考慮しなかった。FMO法、特に周期的境界条件に基づいたPBC-FMO法が分子性結晶を記述する上で有効であるが、PBC-FMO法では長距離相互作用についてカットオフ近似を導入するため、対イオンが存在するような分子性結晶に適用する上で欠点があった。周期的DFT法は、長距離相互作用を取り入れる上でも、また結晶が分子間力あるいは化学結合で構成される場合に依らずに系全体を同じ精度で記述できる点でも優れており、結晶の構造や分子吸着といった研究において多くの成功を収めている。しかしながら、GGA近似の汎関数しか現実を使用することが出来なかった。以上の弱点を解決する方法として、我々はQM/MM法を用いる事を考えた。

2. 研究の目的

近年、結晶やアモルファスのような固体中における遷移金属錯体の吸収・発光やスピン状態の研究が分子材料や分子デバイスの開発と関連して、重要となっている。それらの分子的性質や反応性は周囲の分子からの影響によって気相中とは大きく異なっているはずであり、周囲分子からの相互作用を考慮した理論計算が必要である。本研究では、分子性結晶内において周囲の分子からの影響を取り込んだ理論的計算手法を開発し、結晶中における遷移金属錯体の構造、結合、分子物性や反応性を結晶内での電子状態に基づいて理解し、さらに、結晶中における分子物性や反応過程を制御・予測する事を目的とする。

3. 研究の方法

周期的MM結晶モデルに基づいたQM/MM計算を分子性結晶中の遷移金属錯体に適用する事で、気相中や溶液中とは異なる結晶中の特有の吸収・発光や反応性について理論的研究を行う。従来のONIOM法やFMO法の欠点を改善するため、反応中心部分に対する隣接分子間の長距離な静電相互作用を考慮に入れて、CCSD(T)、CASSCF、CASPT2、GMC-QDPT法などと周期的なMM結晶モデルを組み合わせた高精度な電子状態計算手法を開発する。次に、反応中心部分とその隣接分子間の近距離相互作用の記述を従来のLenard-Jones potentialによるMMレベルからQMレベルに向上させ、それらを結晶全体に自己無同着的に分布させる方法を開発する。この方法を、分子性結晶中の遷移金属錯体の吸収・発光スペクトルおよび結晶内の反応過程の理論的研究に応用し、結晶内理論化学を構築する。

4. 研究成果

金(I)-イソシアニド多型結晶の吸収・発光スペクトルの研究：金(I)-イソシアニド錯体は複数の単結晶構造を持ち、熱や光照射でなく機械的刺激によって相転移を起こし、各々の単結晶構造で異なる発光色を示す事から分子科学的にも、また材料化学的にも興味深い系である。phenyl(phenyl-isocyanide) Gold(I)錯体 **1a** は、溶媒中から高速で結晶化させると単結晶構造 **1b** が、ゆっくり結晶化させると単結晶構造 **1y** が生成する事が実験的に報告されている(図1)。 **1b** は **1y** よりも吸収スペクトルにおいて1.0 eV、発光スペクトルにおいて **1y** は **1b** よりも0.3 eV以上低エネルギー側へのシフトが観測されており、 **1b** は青色、 **1y** は黄色に発光する。我々は、

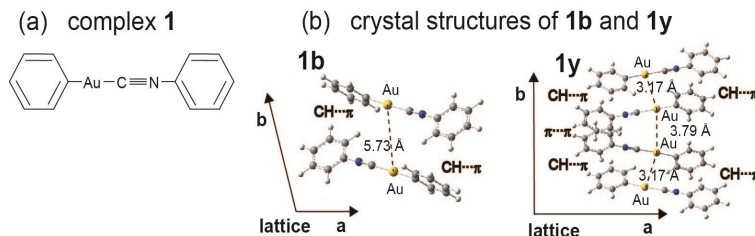


図1: 金(I)-イソシアニド錯体の構造

QM/MM法で結晶効果を考慮し、正しく構造を再現すると共に、 **1b** よりも **1y** のCCSD(T)/MP2/DFTポテンシャルエネルギーの方が安定である事を示した。気相、溶液、結晶中の比較・検討を行い、 **1b** と **1y** の吸収・発光スペクトルの違いがMMLCT励起状態から生じている事を明らかにした。 **1b** ではAu-Auの距離が吸収、発光時ともに長いので、MMLCT励起状態は、吸収・発光において高エネルギー領域にある。一方、 **1y** ではAu-Auの距離が吸収時、特に発光時は短くなり、MMLCT励起状態は吸収・発光において低エネルギー領域に現れる。

また金(I)-イソシアニド分子のベンゼン環の二面角も重要であり、LLCT 励起状態の振動子強度を大きく左右する事が分かった。錯体 1 のイソシアニド側のフェニル基をメチル化させた分子も発光色の異なる多型結晶を持ち、この錯体についても QM/MM 法によって X 線構造における disorder の原因や多型結晶の相対安定性を議論し、多型結晶の吸収・発光スペクトルの違いが Au-Au 距離による MMLCT 励起状態の違いによって生じている事などを明らかにした。

②Ru-SO₂ 錯体の結晶中における異性化反応の研究：d⁶ 金属の Ru(II)と SO₂ により構成される八面体型 Ru(II)-SO₂ 錯体 [Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)X]Y は、基底状態において SO₂ の S 原子が Ru(II)に配位したη¹ 型の安定構造 (GS 構造) を持つ。この結晶に低温中で可視光を照射すると光異性化反応が起こり、GS 構造から O と S 原子が Ru(II)に配位したη² 型の準安定構造 (MS2 構造) および O 原子が配位したη¹ 型の準安定構造 (MS1 構造) へ変化する。光反応後に温度を上昇させ、逆に MS1 構造から MS2 構造へ、MS2 構造から GS 構造へ戻す事が可能であり、この錯体は分子デバイスとしての利用が期待されている (図 2)。

我々は、光異性化反応後の熱異性化過程について注目し、まず単分子レベルでのトランス位の配位子効果を調べる為に配位子 X が Cl、H₂O、pyridine の場合に対して遷移状態

構造を最適化し、そのエネルギー変化を求め、気相中と水中での周囲の環境の違いについて比較・検討した。また X=pyridine、Y=2Cl・H₂O の場合に対して QM/MM 法を用いて遷移状態構造と CCSD(T)/DFT レベルのポテンシャルエネルギー変化を求め、Ru(II)-SO₂ 錯体の異性化反応への結晶効果とその温度依存性を検討した。これによって、GS、MS2、MS1 の相対安定性が環境によって大きく異なっている事を明らかにした。また IRC で繋がる遷移状態も GS と MS2、MS2 と MS1 の間に 1 つずつある事も示した。特に結晶中ではカウンターイオンによる影響が大きく、NH₃ に架橋した Cl⁻らが MS2 構造を大きく不安定化し、Ru-SO₂ 方向にある隣の Ru-SO₂ 分子との相互作用によって MS1 構造も大きく不安定化する。結晶中では別の要因が MS1 と MS2 をそれぞれ不安定化させており、結晶中のみが MS1 から MS2、MS2 から GS へと段階的に戻る傾向を示す事が分かった。

③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。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。これらの電子状態の違いと溶媒依存性について、我々は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、第 7 族 3 価、第 10 族 2 価の金属のを中心を持つ一電子酸化サレン錯体について系統的に調べてきた。一方、Co(II)の五配位四角錐型錯体の一電子酸化体は第 7 族、第 10 族のものに比べて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の酸化状態 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した状態 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 測定から三重項が基底状態である事は明らかであるが、その分解能では 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、結論付けられていない。この電子状態を精査するには、多参照電子状態理論が必要不可欠であり、我々は GMC-QDPT 法を用いた QM/MM 法によって検討を行った。GMC-QDPT 計算によると、結晶中には 2 つの異なる配向構造が含まれているものの、両者とも主配置の CI 係数から算出された Co^{III}(salen)と Co^{II}(salen^{•+})状態は 30 %と 50 %であり、実験値の 60 %と 40 %に近い結果が得られ、2 つの配位構造の間に Co^{III}/Co^{II} 性の差はなく、Co^{III}と Co^{II}の共存は共鳴効果による事が明らかにできた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

(1) Shinji Aono, Tomohiro Seki, Hajime Ito, and Shigeyoshi Sakaki,

“ Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: QM/MM Approach ”,

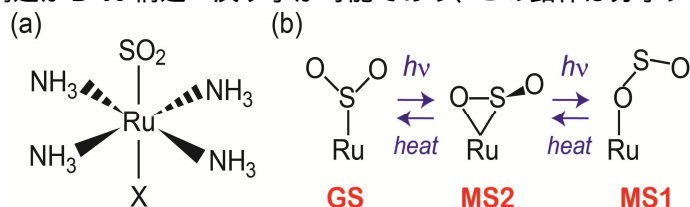
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 123, 4773–4794, (2019). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10602

(2) Shinji Aono and Shigeyoshi Sakaki,

” QM/MM Approach to Isomerization of Ruthenium(II) Sulfur Dioxide Complex in Crystal ;

図 2 : Ru(II)-SO₂ の異性化反応



Comparison with Solution and Gas Phases”,
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 122, 20701-20716, (2018). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04774

(3) Shinji Aono, Nakagaki Masayuki, and Shigeyoshi 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 3D-RISM-GMC-QDPT Method: Localized vs. Delocalized Ground and Excited States in Solution"
Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 16831-16849, (2017). (査読有)
DOI: 10.1039/c7cp02992f

[学会発表](計12件)

(1) 青野信治, 榊茂好

「自己無撞着点電荷 QM/MM 法に基づく分子結晶構造の最適化」

第16回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 京都, 2019/2/8 P6 ポスター

(2) 中垣雅之, 青野信治, 吉田将己, 小林厚志, 加藤昌子, 榊茂好

「ニッケル(II)-キノノイド錯体のスピン転移を伴うベイポクロミズムの理論研究: 結晶中の分子選択性」

第16回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 京都, 2019/2/8 P10 ポスター

(3) 青野信治, 榊茂好

「Development of FMO-QM/MM method for molecular crystal considering self-consistent MM point charge representation」

福井謙一博士生誕百年記念サテライトシンポジウム, 京都, 2018/10/13 P6 ポスター

(4) 中垣雅之, 青野信治, 吉田将己, 小林厚志, 加藤昌子, 榊茂好

「Theoretical study of vapochromism and spin transition of Nickel(II)-quinonoid complex using hybrid method of QM(CASPT2)/MM and DFT」

福井謙一博士生誕百年記念サテライトシンポジウム, 京都, 2018/10/13 ポスター

(5) 青野信治, 榊茂好

「自己無撞着点電荷 QM/MM 法による分子結晶の構造最適化」

第12回分子科学討論会, 福岡, 2018/09/10 1P110 ポスター

(6) 中垣雅之, 青野信治, 吉田将己, 小林厚志, 加藤昌子, 榊茂好

「ニッケル(II)-キノノイド錯体のスピン転移を伴うベイポクロミズムの理論研究: 結晶中の分子選択性」

第12回分子科学討論会, 福岡, 2018/9/10-13 2E17 口頭

(7) Shinji Aono, Shigeyoshi Sakaki,

“QM/MM study of thermal isomerization of Ru(II) sulfur dioxide complex in crystal; comparison with gas and solution phases”,

16th International Congress of Quantum Chemistry 2018, Menton, France, 2018/6/19, A8.

(8) 中垣雅之, 青野信治, 榊茂好

「結晶中でのニッケル(II)-キノノイド錯体のスピン転移を伴うベイポクロミズムの理論研究」
ソフトクリスタル 第2回公開シンポジウム, 北海道, 2018/5/25-26 ポスター

(9) 中垣雅之, 青野信治, 榊茂好

「結晶中でのニッケル(II)-キノノイド錯体のスピン転移を伴うベイポクロミズムの理論研究」
第21回理論化学討論会, 愛知, 2018/5/15-17, P60 ポスター

(10) 青野信治, 中垣雅之, 榊茂好

「結晶・溶媒中における五配位四角錐型コバルトサレン錯体の混合原子価電子状態と吸収スペクトル」

第15回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都 2018/2/2 P10 ポスター

(11) 青野信治, 中垣雅之, 榊茂好

「五配位四角錐型コバルトサレン錯体の局在・非局在性電子状態と吸収スペクトルにおける結晶・溶媒効果」

第11回分子科学討論会 仙台 2017/09/17 3D08 口頭

(1 2) 青野信治, 中垣雅之, 榊茂好
「 7 族、 1 0 族金属サレン錯体の一電子酸化体の局在/非局在性電子状態：吸収スペクトルと溶媒効果」
第 2 0 回理論化学討論会 京都 2017/05/16 P29 ポスター

6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：榊 茂好

ローマ字氏名：Sakaki Shigeyoshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。