

平成22年 5月18日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19750046
 研究課題名（和文） 多核金属錯体の錯体内および錯体間相互作用の第一原理計算と物性発現機構の解明
 研究課題名（英文） First principle calculations for intra- and inter-molecular interactions of polynuclear metal complexes and theoretical elucidation of mechanisms of their physical properties.
 研究代表者
 北河 康隆（KITAGAWA YASUTAKA）
 大阪大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：60362612

研究成果の概要（和文）：本研究では、（1）MMX 錯体や MX 錯体など、合成された一次元多核遷移金属錯体の鎖内および鎖間相互作用に関する物性パラメータの第一原理計算法の確立と、原理解明、（2）4Fe4S クラスタや Cu₂O₂ クラスタ等の、生体内多核遷移金属錯体の電子状態計算法の確立と物性解明、そして（3）上記物質系の低コストで正確な構造予測のための、近似スピン射影エネルギー微分法の開発、という3点に関して成果を上げた。

研究成果の概要（英文）：In this study, I have three successful results for the investigation of polynuclear metal complexes. (1) The theoretical calculation regime for the large metal complexes, such as MX and MMX complexes, was established and the mechanisms of their physical properties were elucidated. (2) The electronic structures and the nature of polynuclear active sites of metalloproteins, such as 4Fe4S and Cu₂O₂, were elucidated. (3) The approximately spin-projected energy derivative method was established for the expectation of their accurate structures with lower computational costs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	510,000	3,610,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機量子化学・多核遷移金属錯体・物性・磁氣的相互作用

1. 研究開始当初の背景

近年の合成技術、物性測定技術の進歩とともに、多核遷移金属錯体の磁性、伝導性や非線形光学効果等の興味深い物性が次々と報告されており、幅広い分野の研究者から注目されていたが、それら特異的な物性に

対する理論的な解釈、詳細な量子挙動の解明が求められていた。

2. 研究の目的

申請者のこれまでの研究をさらに発展且つ深化させるべく、これら多核遷移金属錯体

を研究対象とし、特に磁性を切り口として研究を進め、(1) 一次元多核遷移金属錯体の鎖内構造と物性発現機構の関係解明、(2) 一次元多核遷移金属錯体の鎖間相互作用の解析と物性への影響の解明、(3) 単分子磁石を目指し合成された多核遷移金属錯体の電子状態・磁氣的相互作用の解析と金属種・配位子種による効果の解明、を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では量子化学計算に基づき、特に擬一次元金属錯体 (MMX 錯体および MX 錯体) の鎖間の相互作用パラメータの第一原理的な導出を行い、その結果に基づいて、鎖間相互作用と物性発現機構との関係解明を行った。量子化学計算手法としては、申請者が開発した MEDF 法を適用した。分子構造に関しても、申請者が開発した AP-opt 法に基づいて行った。相互作用パラメータとしては、有効交換積分 (J) 値、サイト間トランスファー積分 (t) 値、オンサイトクーロン反発 (U) を計算した。また最終的に3年分の結果を系統的に解析・考察することにより、構造 (金属種、配位子の効果)・電子状態・物性の関係の統一的なルールを構築した。

4. 研究成果

平成19年度は、(1) MMX 錯体の鎖内構造変化に伴う物性パラメータの第一原理計算、(2) 正確な物性評価の為に構造最適化法の開発、の2点を行った。(1) に関しては、X 線構造解析の構造から金属-ハロゲン距離など構造パラメータを仮想的に変化させた構造において、第一原理計算を実行した。得られたエネルギーなどから、J、t、U 値などの相互作用パラメータを第一原理計算により算出した。そして、それらの相互作用パラメータと構造パラメータとの相関図 (相図) を作ることに成功した。本研究に関連して、第87春季年会に於いて優秀講演賞を受賞している。(2) に関しては、より少ない計算機コストで正確に構造最適化が行えるよう、手法の開発を行った。

平成20年度は(1) MMX 錯体の鎖間相互作用の第一原理計算、(2) DNA-metal 一次元錯体の高スピン状態出現の機構解明、(3) 生体内活性中心の構造と磁性のおよび酸化還元電位の第一原理計算、の3点を行った。(1) に関しては、pop 配位子を有する MMX 錯体の電子状態の第一原理計算を実行し、鎖間相互作用はほぼゼロであることを明らかにした。(2) では極低温でも高スピン状態が出現すると報告されていた DNA-Cu(II)一次元錯体の電子状態解析を行い、非常に弱いながらも反強磁性的相互作

用が見つかり、極低温でもボルツマン分布により高スピン状態が出現する事を示した。(3) では、オキシヘモシアニンおよび HiPIP 活性中心の電子状態計算を行った。オキシヘモシアニンでは、従来の手法ではスピン混入誤差の程度が大きく、正しい議論がなされていない事を明らかにした。また、HiPIP では水素結合がその酸化還元電位に重要な役割を果たしている事を指摘した。

平成21年度は、(1) 金属-金属多重結合の再検証、(2) MX 錯体の鎖間相互作用の第一原理計算、(3) スピン射影エネルギー微分法の開発と展開、の3点を行った。

(1) に関しては、本研究の基本である金属イオン間の直接相互作用に関する考察を深化させるため、最も代表的な Cr-Cr 6 重結合を、エネルギー分割法により検証した。

(2) では、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) の電子状態の第一原理計算を実行し、鎖間に存在する、水素結合を介した鎖間相互作用は極めて小さいことを明らかにした。(3) では、スピン射影構造最適化 (AP-opt) 法を発展させ、化学反応に於ける遷移状態構造の最適化や、分子振動の計算を行えるようにした。これにより、少ない計算機コストで、平衡構造、遷移構造、分子振動数がより正確に求められるようになった。

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27件)

(すべて査読有り)

1. Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Spin Contamination Error in Optimized Geometry of Singlet Carbene (1A_1) by Broken-Symmetry Method, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 15041-15046.
2. T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Transition state optimization based on approximate spin-projection (AP) method, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *483*, 168-171.
3. T. Matsui, H. Miyachi, Y. Nakanishi, Y. Shigeta, T. Sato, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Hirao, Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II))-Containing Artificial DNA, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 12790-12795.
4. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Estimation of

- effective exchange integral value of polyradical systems based on the band calculation, *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, *109*, 3632-3640.
5. Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Approximately Spin Projected Hessian for Broken Symmetry Method and Stretching Frequencies of F₂ and Singlet O₂, *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, *109*, 3641-3648.
 6. T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on chemical bonding between Cu(II) and oxygen molecule in type 3 copper proteins, *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, *109*, 3649-3658.
 7. S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, Electroconductive Porous Coordination Polymer Cu[Cu(pdt)₂] Composed of Donor and Acceptor Building Units, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 9048-9050.
 8. M. Mitsumi, Y. Yoshida, A. Kohyama, Y. Kitagawa, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, M. Tadokoro, N. Ikeda, M. Okumura, M. Kurmoo, Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains, [Ni^{III}]₂(RCS₂)₄I]_∞ (R = Et, *n*-Pr and *n*-Bu): Evidence of a Spin-Peierls Transition, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 6680-6691.
 9. Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, BS DFT and BS HDFT studies of Cr-Cr sextuple bond from the viewpoint of electron correlation effects, *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, *109*, 3315-3324.
 10. Y. Kitagawa, M. Ito, Y. Nakanishi, T. Saito, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical Studies on Electronic Structures and Magnetic Interactions of K₄[Pt₂(pop)₄X]•2H₂O (X=Cl, Br) Complexes, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1668-1671.
 11. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1714-1717.
 12. Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, K. Koizumi, M. Shoji, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical Study of Magnetic Interaction between C₆₀ Anion Radicals, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1750-1753.
 13. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1945-1949.
 14. Y. Kitagawa, M. Shoji, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on effects of hydrogen bonds attaching to cysteine ligands on 4Fe-4S clusters, *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108*, 2881-2887.
 15. M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theory of chemical bonds in metalloenzymes XI: Full geometry optimization and vibration analysis of porphyrin iron-oxo species, *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108*, 2950-2965.
 16. T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on the structure and effective exchange integral (*J*_{ab}) of an active site in oxyhemocyanin (oxyHc) by using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt) method, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *456*, 76-79.
 17. M. Shoji, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical investigation of the magnetic interactions of Ni₆ complexes, *J. Phys. Chem. A.*, **2008**, *112*, 4020-4028.
 18. Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Geometry Optimization without Spin Contamination Error - Approximately Spin Projected Optimization Method -, *AIP conference proceedings*, **2007**, *963*, 334-337.
 19. Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Geometry optimization method based on approximate spin projection and its application to F₂, CH₂, CH₂OO and active site of Urease, *Int. J. Quant. Chem.*, **2007**, *107*, 3094-3102.

20. M. Shoji, T. Saito, R. Takeda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Assignments of the Mössbauer spectra of an inorganic [8Fe-7S] complex based on the first-principle calculations, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 446, 228-232.
21. K. Koizumi, M. Shoji, Y. Kitagawa, R. Takeda, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on ferromagnetic behavior of [Cr(C₅(CH₃)₅)₂]⁺[TCNE]⁻ and [Mn(C₅(H₃)₅)₂]⁺[TCNQ]⁻, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2135-2141.
22. Y. Kitagawa, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on relation among structures, electric structures and magnetic interactions in MMX complexes, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2154-2160.
23. M. Shoji, K. Koizumi, R. Takeda, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, A GSO-HDFT study of noncollinear spin structures of [2Fe-2S] cluster, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2335-2341.
24. Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Approximately spin projected (AP) geometry optimization method and its application to di-chromium systems, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 442, 445-450.
25. K. Okada, S. Beppu, K. Tanaka, M. Karatsu, K. Furuichi, M. Kozaki, S. Suzuki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, Preparation, structure, and magnetic interaction of a Mn(hfac)₂-bridged [2-(3-pyridyl)(nitronyl nitroxide)-Mn(hfac)₂]₂ chain complex, *Chem. Commun.*, **2007**, 2485-2487.
26. M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theory of chemical bonds in metalloenzymes IV: Hybrid-DFT study of Rieske-type [2Fe-2S] clusters, *Int. J. Quant. Chem.*, **2007**, 107, 609-627.
27. M. Shoji, K. Koizumi, T. Taniguchi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theory of chemical bonds in metalloenzymes III: Full geometry optimization and vibration analysis of ferredoxin-type [2Fe-2S] cluster, *Int. J. Quant. Chem.*, **2007**, 107, 116-133.
1. Y. Kitagawa, 「The broken-symmetry and the spin projection methods for large singlet biradical systems (招待講演)」, Asian International Symposium - Theoretical and Computational Chemistry (第90回春季年会), 2010年3月28日、近畿大学、日本
2. Y. Kitagawa, 「Spin Contamination Error of Broken-Symmetry Method on Singlet Biradical Molecules (招待講演)」, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2009年11月17日、淡路夢舞台国際会議場、日本
3. Y. Kitagawa, 「Vibrational frequency without Spin Contamination Error -Approximately Spin Projected Force Constant- (招待講演)」, ICCMSE2009, 2009年9月30日, Rodos Island, Greece
4. 北河康隆, 「生体内 4Fe-4S クラスターの機能への水素結合の効果 (招待講演)」, 触媒学会コンピュータ利用セッション討論会, 2008年12月19日, 大阪大学.
5. 北河康隆, 「4Fe-4S クラスターの電子状態と水素結合の効果 -第一原理計算からのアプローチ (招待講演)」, 生物物理学会シンポジウム「遷移金属の生物物理 - 若手研究者の挑戦」, 2008年12月3日, 福岡国際会議場.
6. Y. Kitagawa, 「Theoretical analyses of exchange coupling (J) in one-dimensional (1-D) di- and poly-metal complexes (招待講演)」, Minisymposium on Theoretical Approach of Metal Complexes, 24 June 2008, Taiwan National University, Taiwan.
7. Y. Kitagawa, 「Theoretical Studies on Structures and Magnetic Interactions of Polynuclear (Polyradical) Systems (依頼講演)」, Special Chemistry Seminar, 2007年11月2日, UCLA, USA
8. Y. Kitagawa, 「Geometry Optimization without Spin Contamination Error - Approximately Spin Projected Optimization Method - (招待講演)」, ICCMSE2007, 2007年9月25日, Coruf, Greece.

6. 研究組織

(1)研究代表者

北河 康隆 (KITAGAWA YASUTAKA)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60362612

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

[学会発表] (計8件)