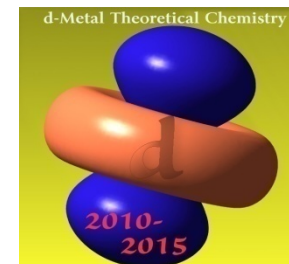
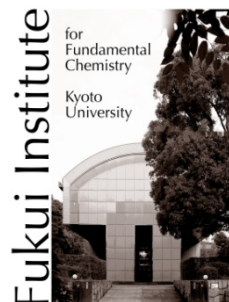


理論化学・計算化学と実験化学の インタープレイ

元素戦略研究への貢献を期待して

榊 茂好

京都大学 福井謙一記念研究センター
分子科学研究所



実験化学者から理論化学・計算化学へ

- 反応機構が分からないが、計算で分からないか？
- 分子の構造が分からないが、何とかならないか？
- 分子の結合、性質の理由が分からないが、計算で分からないか？



- 理論化学・計算化学では実験では分からない情報を得ることが可能

実験に対応していない！
実験条件をきちんと考えていない！
理論予測はないですね！

- 実験が不可能な化学事象の知見が得られる
(危険であったり、新規な反応・物質の情報)

理論化学・計算化学者の気持ち

実験結果(自然)の正しい解釈・理解(電子論的レベルで)
自然界(物質科学)の法則性、一般則
物質科学における新しい視点、新しい概念
新しい理論・計算方法の開発
理論先導的予測 もやりたい

元素戦略; 希少金属の代替

元素の特徴をいかに生かすか?

元素の性質・特徴を電子論的に知る、生かす、利用する
物質の構造、結合、機能、反応と**元素の電子状態**との
関連を知ることが不可欠

理論化学・計算化学での電子論的知見が不可欠

実在系の分子理論 (2006-2009)

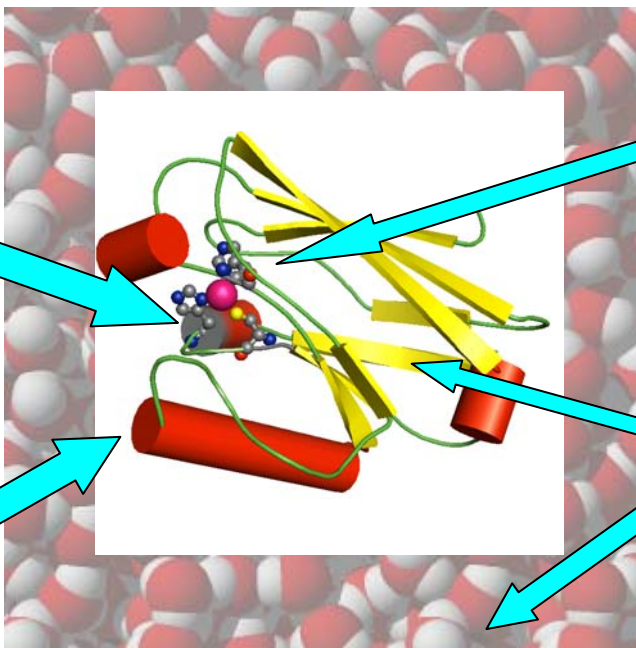
実際の分子・分子集団をそのまま計算
実在系(自然:実験化学)を直視することから、理論化学を発展させる
そして、実験化学(自然科学)の発展に貢献

電子状態理論

高精度化・大規模化
複雑・複合電子系
の構造、機能、反応

新しい理論・計算法
視点・考え方

基礎理論:
量子化学・統計力学



反応 ダイナミクス

大規模化・広域化
溶液内反応

統計性, 溶媒和、
自由エネルギーの考慮

MD法
(分子動力学法)

電子状態理論(量子論), MD, 反応ダイナミクス、
物性理論との共同作業と融合化

概要

(I) 現在の状況:

(1) 元素の性質が分子物性をどう決めるのか？

逆サンドイッチ二核金属錯体のスピン多重度と電子状態

MOF(Metal-Organic-Framework)の分子吸着とスピン転移

(2) 元素の性質が化学反応の描像をどのように決めるのか？

Pd(II)錯体によるHiyamaクロスカップリング反応の理解、機構の解明、予測

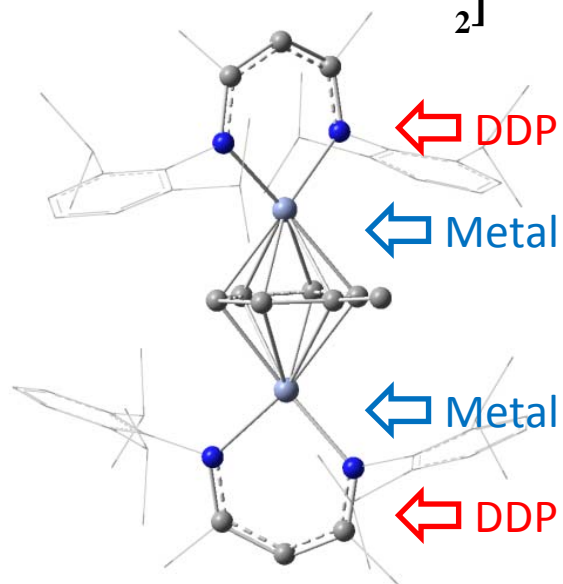
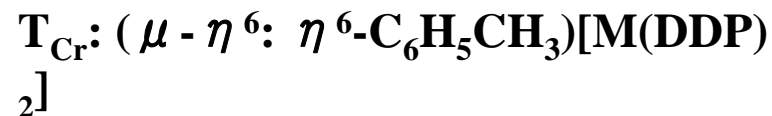
(II) 理論・計算化学での解決すべき問題、現在の展開の方向性、可能性

元素の電子的特徴が物質の性質を
どのように決めるか？

逆サンドイッチ二核遷移金属錯体
スピン多重度とd軌道・d電子数

Kurokawa, Nakao, SS,
J. Phys. Chem. A (2010) & under revision

逆サンドイッチ錯体とは？



Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
?	?	5	7	?	?



異常に高いスピン多重度

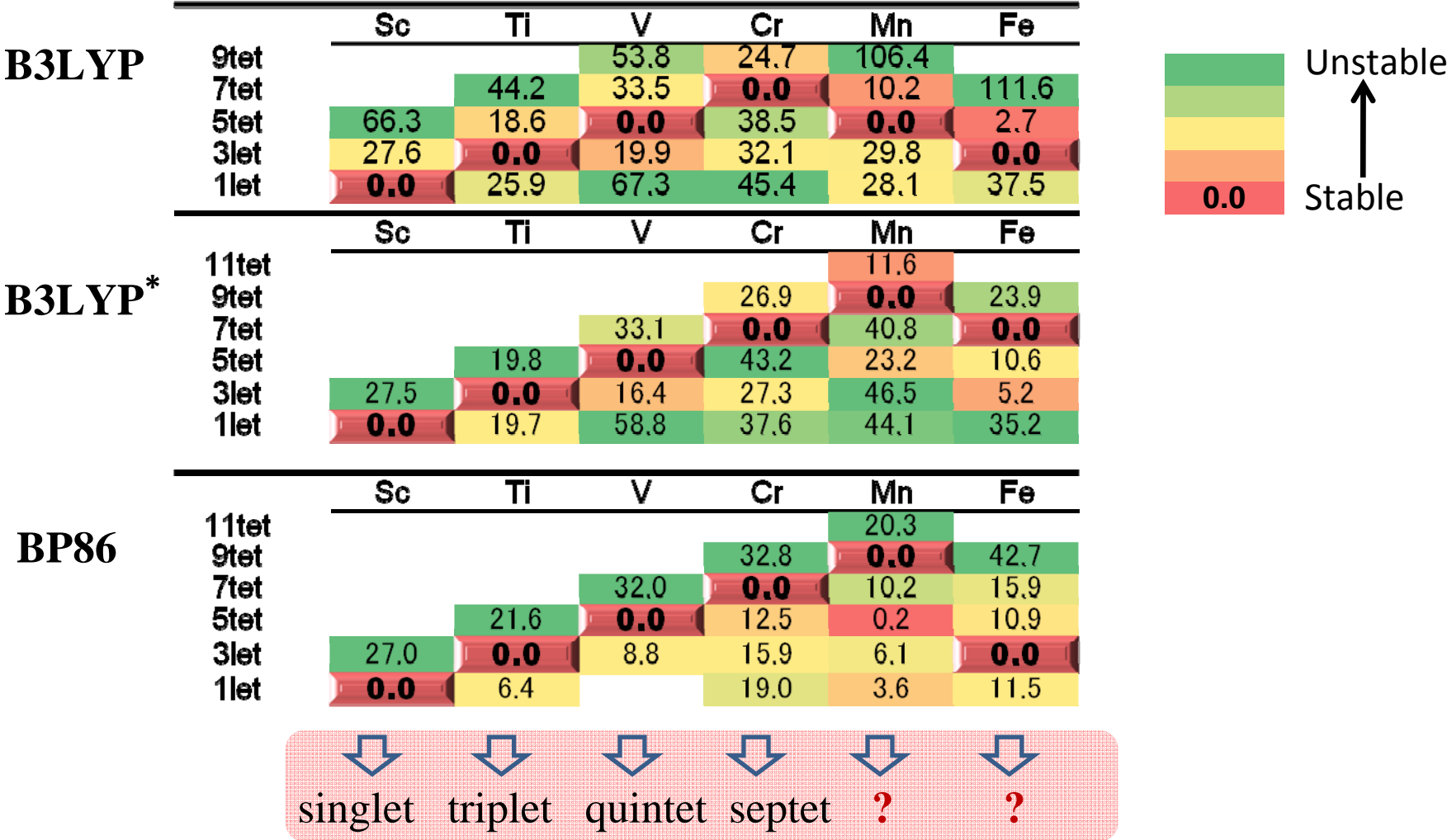
Tsai, Wang, Chen, Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8066 (2007).

Tsai, Wang, Lin, Chen, and J.-M. Chen, *Chem. Commun.*, 205 (2008).

有機金属錯体は通常、低スピン状態が安定
しかし、逆サンドイッチ錯体は極めて高いスピン状態を取る

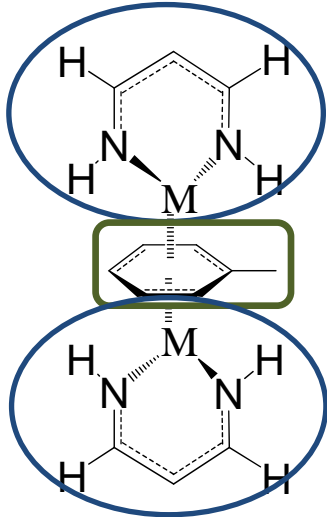
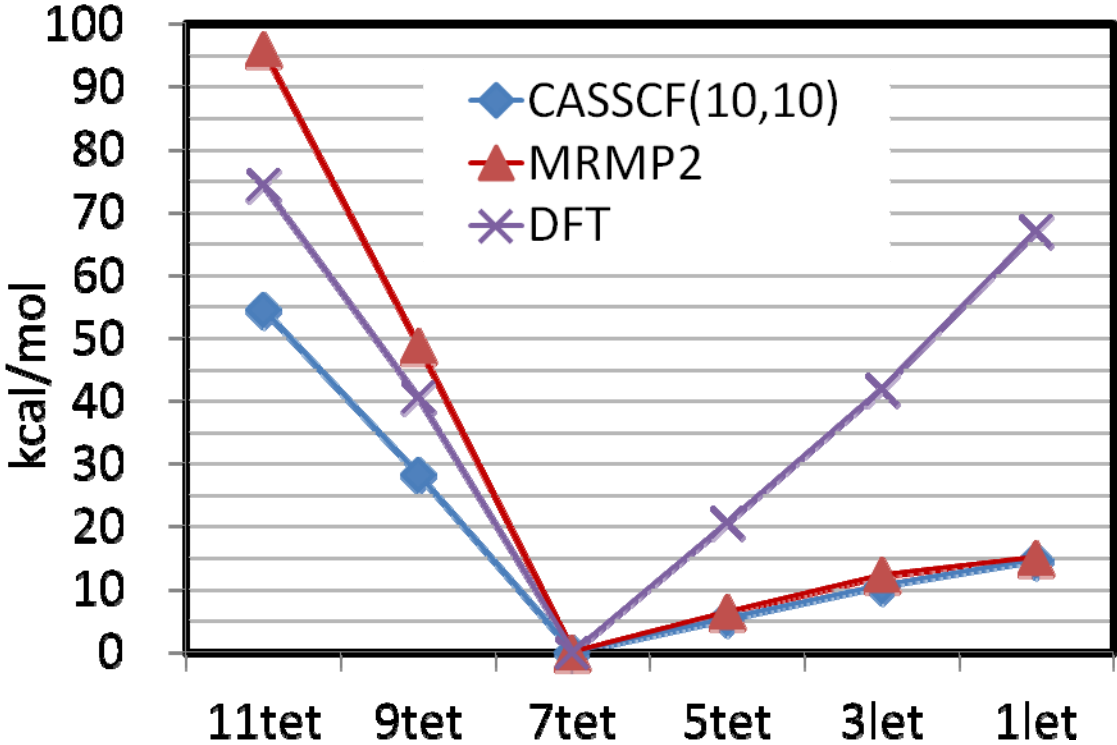
DFT法で求めたスピン多重度

第一遷移周期金属で左から右に進むに従って、スピン多重度を検討
赤が最安定スピン多重度、黒は相対安定性



DFT法は正しい？ Cr錯体の場合

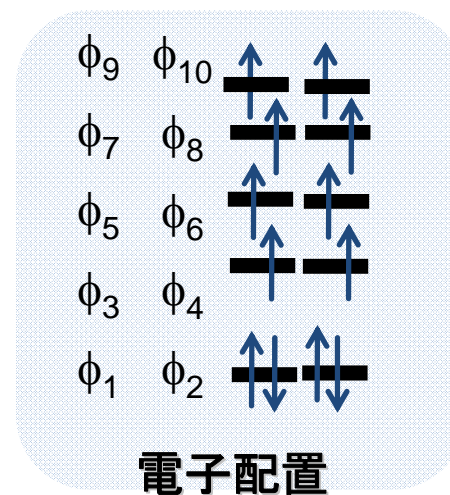
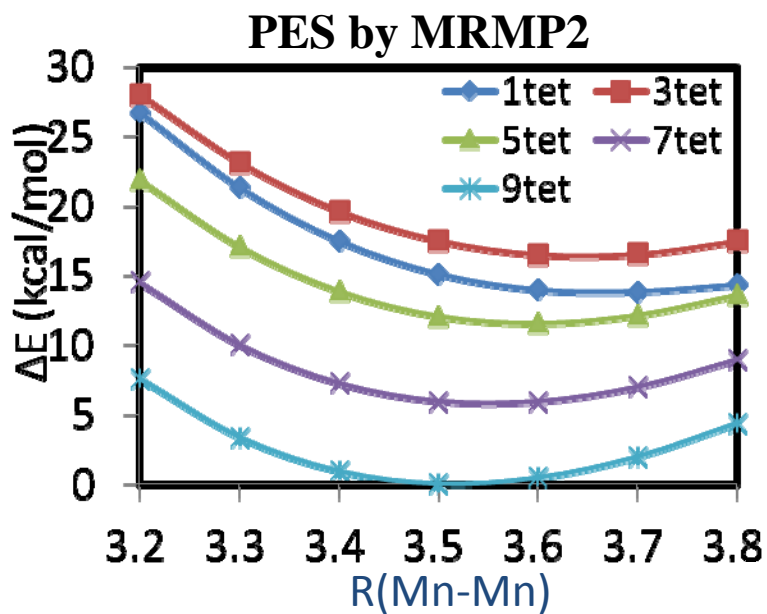
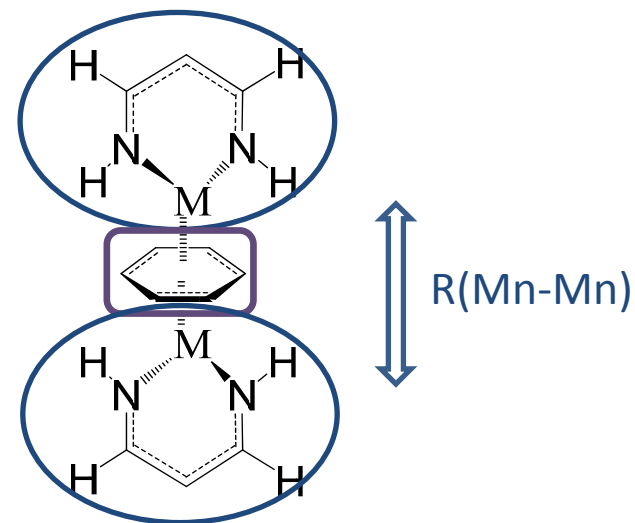
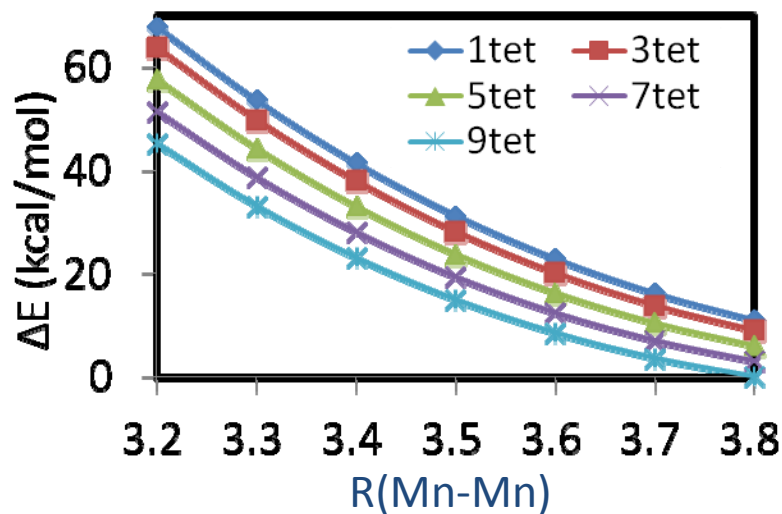
DFT法、CASSCF法、MRMP2法の比較



**Cr錯体ではDFT法は正しい。
→ MOダイアグラムで説明可能**

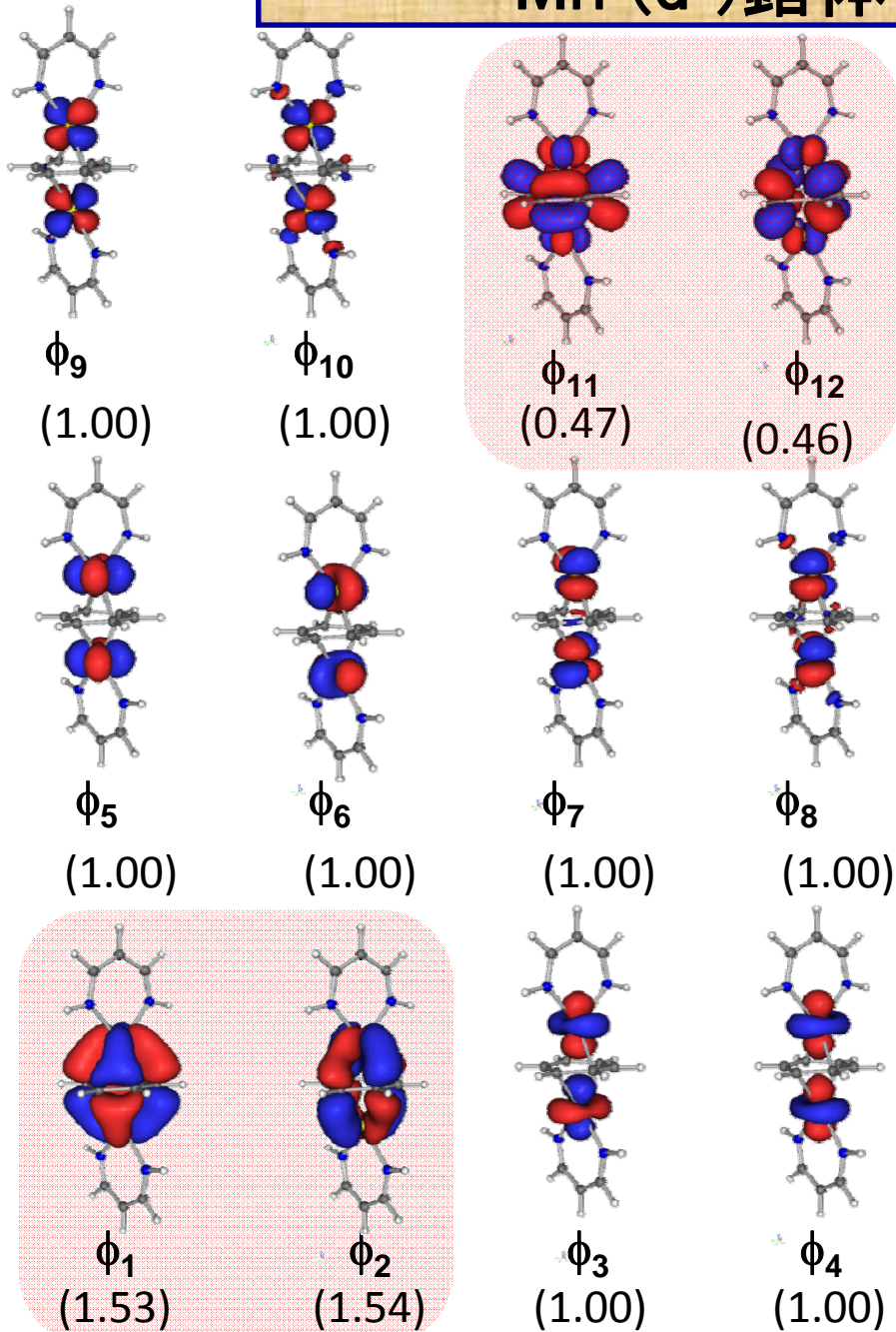
Mn 錯体の場合は？

PES by CASSCF(12,12)



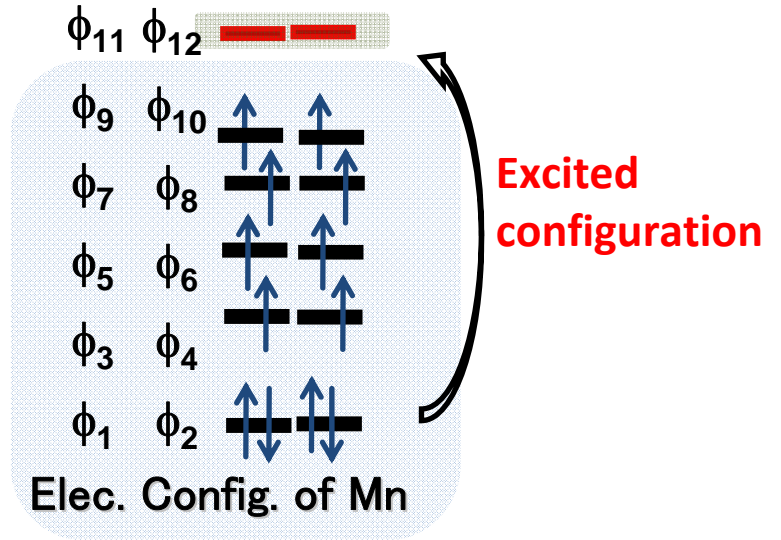
Mn complex takes nonet.

Mn (d⁶)錯体：複雑な電子構造



CASSCF(12,12) in 9net

Formal Understanding

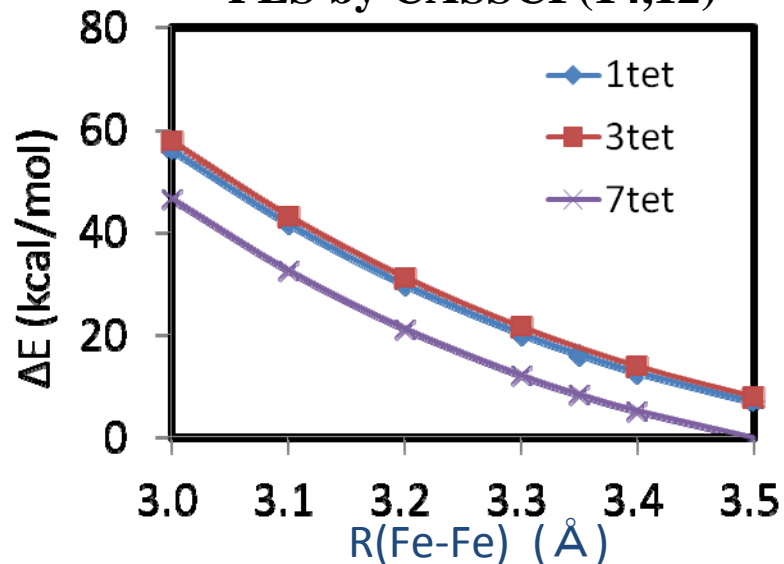


The ϕ_1 and ϕ_2 are doubly occupied. Remaining four orbitals induce high spin coupling with other four orbitals.

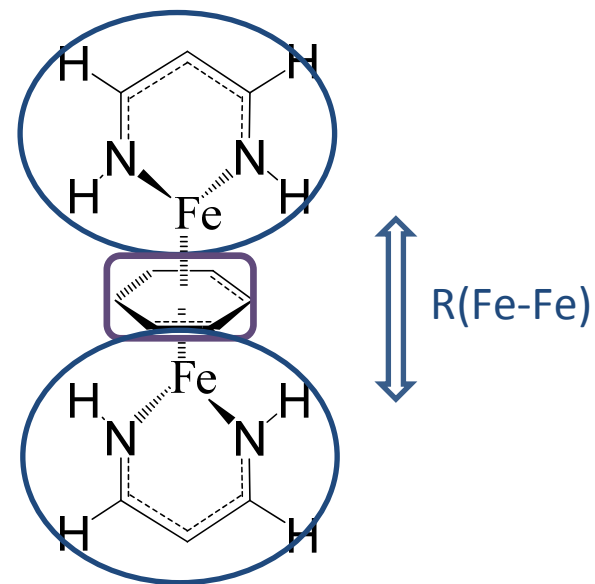
Mn complex takes **nonet spin state**.

Fe錯体の場合は？ DFTとは全く異なる。

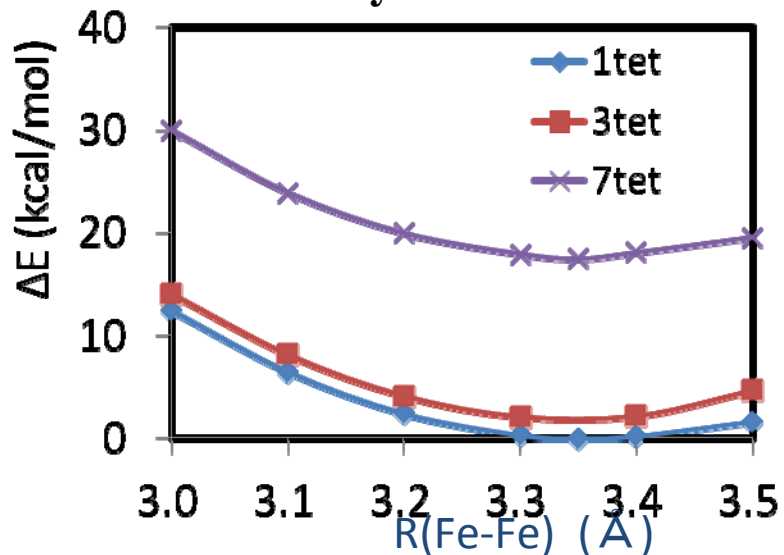
PES by CASSCF(14,12)



DFTではtripletかseptet

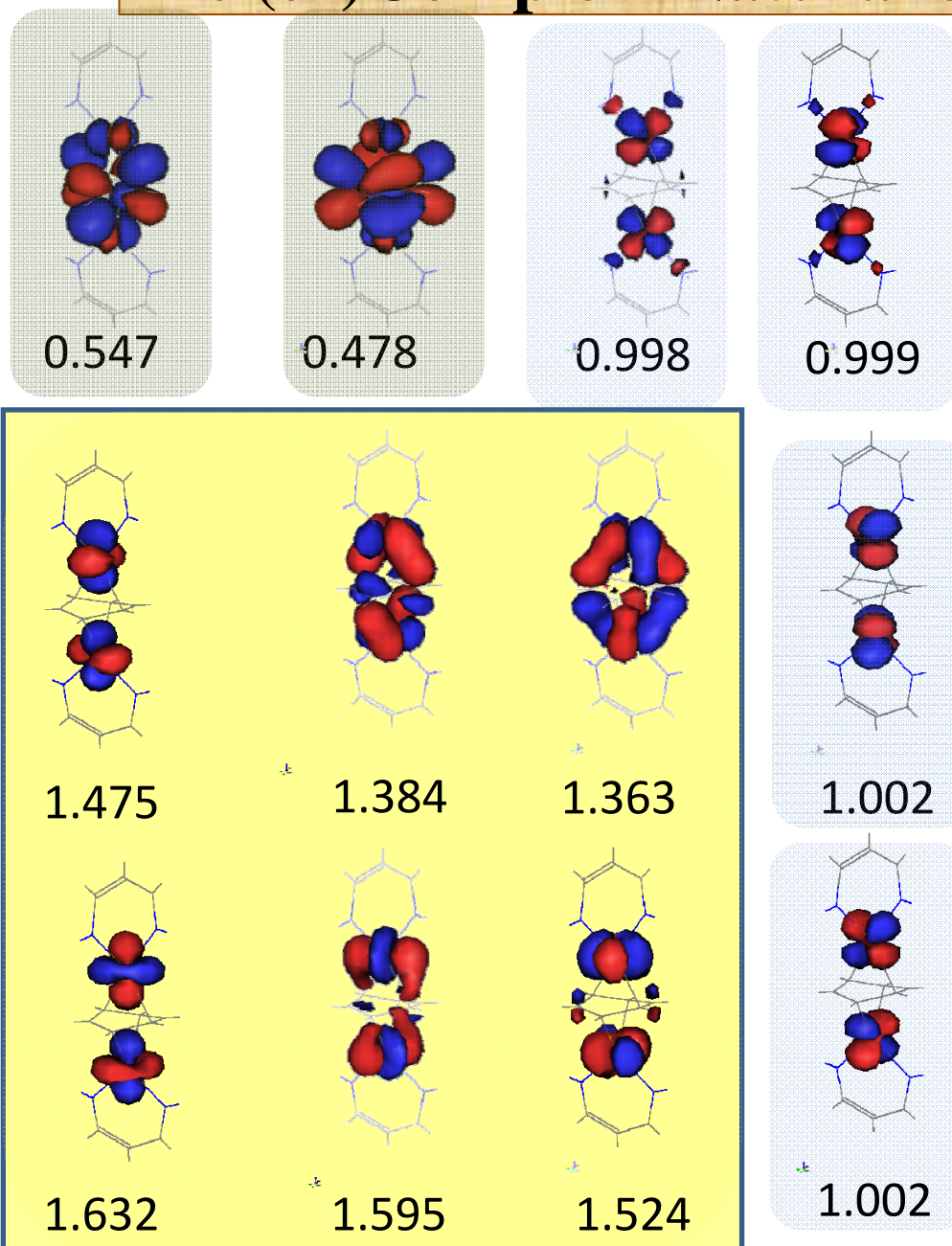


PES by MRMP2

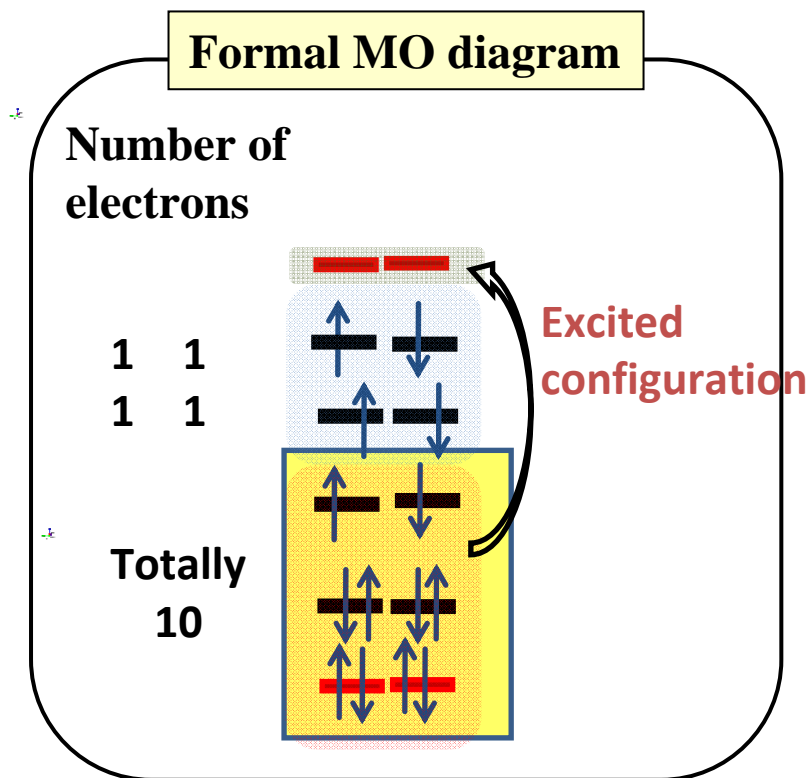


MRMP2ではsingletが安定

Fe (d⁷)Complex: Natural orbital and Occupation



CASSCF(12o,14e) in the singlet.



Open-shell singlet

4d遷移金属ではどうなるのだろうか？

DFT(一部MRMP2)で求めたスピン多重度

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
7tet		44.1	51.5	21.0	
5tet	51.5	17.4	0.0	19.8	21.6
3let	26.9	0.0	13.4	0.0 (ca.1.0)	1.2 (0.0)
1let	0.0	0.8	32.5	0.9 (0.0)	0.0 (ca. 10.0)

スピン多重度は一重項から5重項まで単調増加
(3d 金属と同じ)

Moで急に三重項に低下(3d金属と違う)

最大スピン多重度はNbで与えられ、quintet
(3d: 最大スピン多重度はMnで与えられ、nonet)
d電子数とd-d軌道分裂で理解可能

まとめ

多核遷移金属錯体：比較的電子状態が難しい。d-d軌道分裂が小さい、d軌道同士の相互作用が複雑、静的相関が大きい、など。

それでもDFT法で、ある程度定量的な評価、予測も可能

擬縮退状態の場合、DFT法では無理
MRMP2 (CASPT2)法が必要。

元素の特徴(原子価軌道の形、広がり、原子価電子数)
で分子の特徴を理解、予測が可能

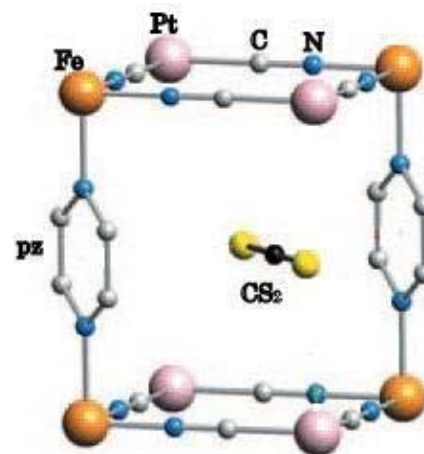
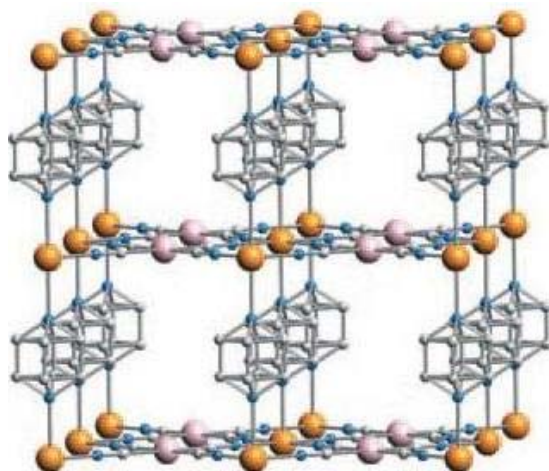
元素の電子的特徴が物質の性質を
どのように決めるか？

MOFへの気体分子吸着による
スピン転移

Ando, SS, Ohba, Kitagawa et. al., *Chem. Phys. Lett.* (2011).

Hofmann-type MOF

This MOF consists of Fe(II), Pt(II), pyrazine, and CN ligands

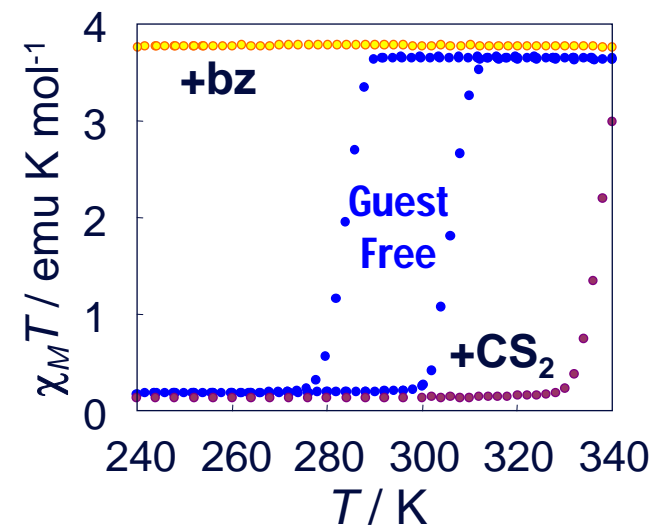


This porous material absorbs various gas molecules.
This is spin cross-over complex; Fe(II) High spin \leftrightarrow Low spin

Ohba, Kitagawa, Sakaki et al. *Angew. Chem., Int. Engl.* (2009).

Spin Transition and Gas Absorption

Gas	Spin Transition	Bulkiness
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{N}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$	non	Small
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{MeOH} \\ \text{EtOH} \end{array} \right.$	HS	Small ~



In general, absorption of gas molecule, in particular that of bulky gas molecule, favors high-spin state. This is because pore size is larger in high-spin state than in low-spin state. But, CS₂ adsorption induces high \rightarrow low spin transition. **Why?**

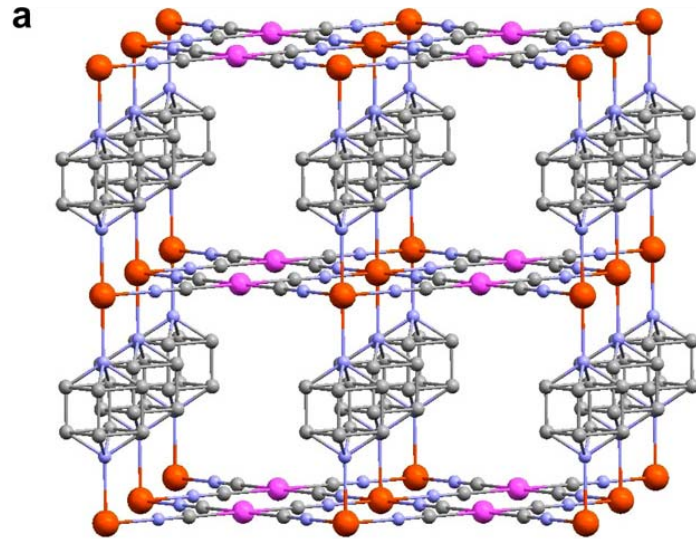
CS₂

LS

Small



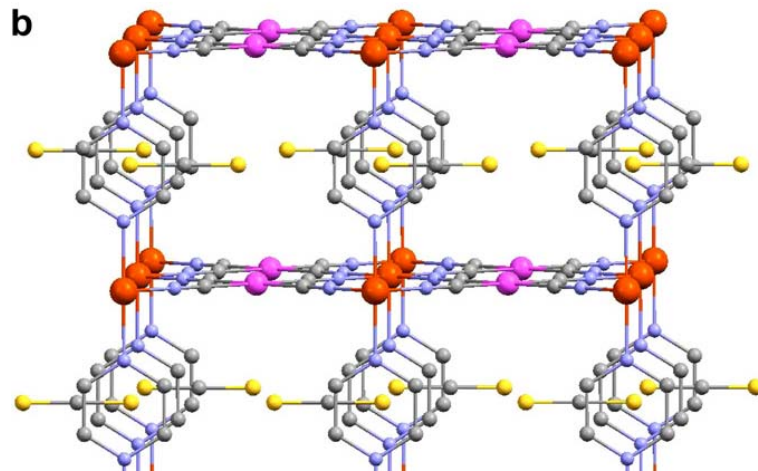
Entropy changeとスピン転移



$$T_{1/2} = \Delta H^{\text{HS-LS}} / \Delta S^{\text{HS-LS}}$$

Without CS₂:

Pyrazine rotates around the coordinate bond.



With CS₂:

Pyrazine does not rotate around the coordinate bond.



$$\Delta S^{\text{CS}_2} = \Delta S^{\text{non}} - S_{\text{rot}}$$

Binding Energy of CO₂, CS₂, and OCS

	Real (M06-2X)	ONIOM (MP2)	ONIOM (MP2.5)
CO ₂	-3.3	-5.9	-4.3
CS ₂	-13.5	-22.2	-15.8
<u>O</u> CS	-7.6	-12.8	-10.1
<u>S</u> CO	-9.1	-13.3	-9.3

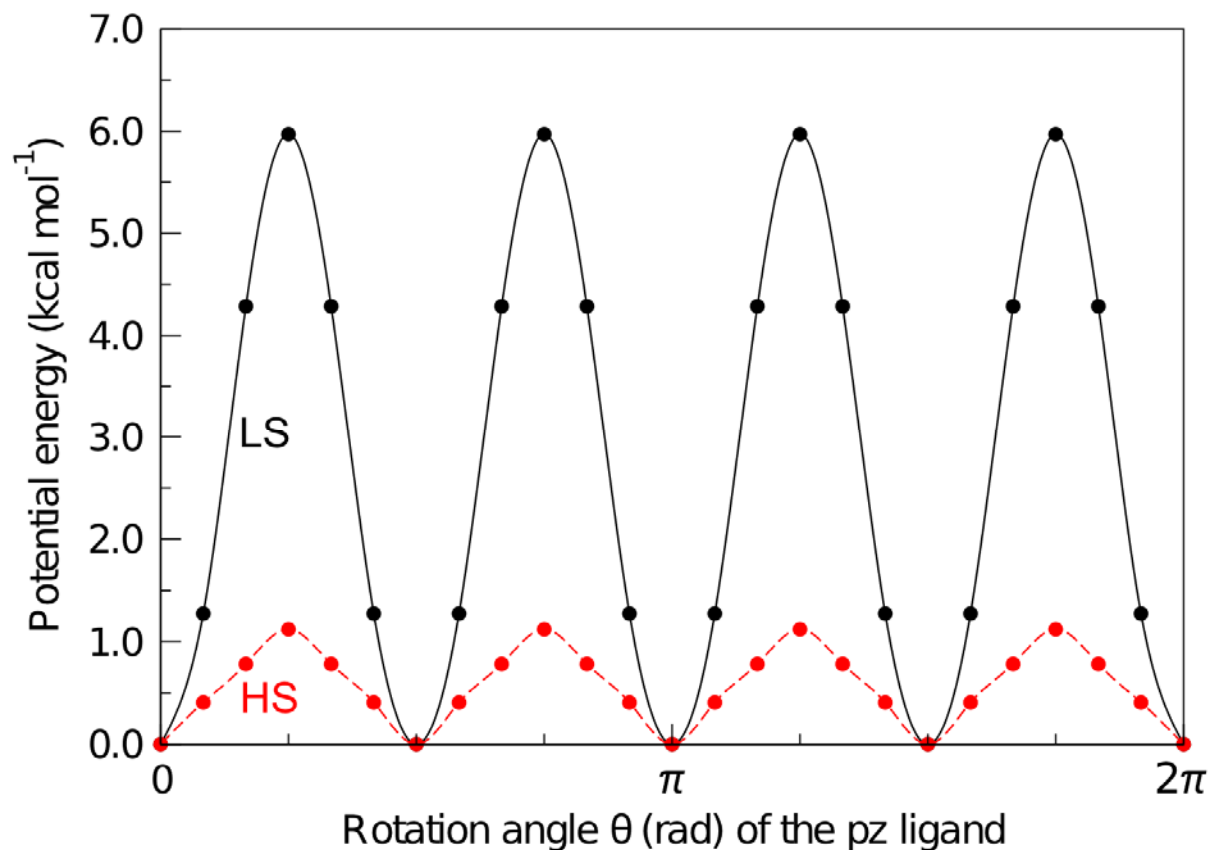
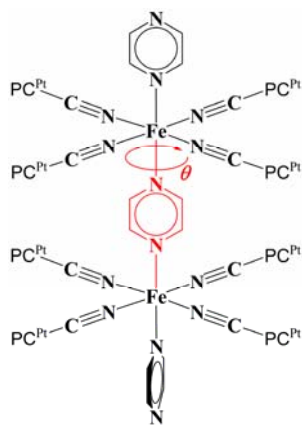
OCS: O approaches Pz, SCO: S approaches Pz.

BE : CO₂ << OCS ~ SCO < CS₂

Larger BE of CS₂ than CO₂ agrees with experimental result (CS₂ is observed but CO₂ is not).

PES by PZ rotation

perpendicular model



**Barrier is 6.0 kcal/mol for Low-spin-state
1.0 kcal/mol for High-spin-state.**

BE of CS₂ is ca. 13 - 15 kcal/mol, BE of CO₂ is 3-4 kcal/mol.

Evaluation of S_{rot}

Schrödinger eq. for rotation:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2I_\phi} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V(\phi) \right) \Psi_i(\phi) = E_i \Psi_i(\phi)$$

is solved by Fourier Grid Hamiltonian method.

From E_i , one can obtain partition function Q .

Partition function Q provides us entropy.

$$S^{\text{rot}} = \left(\frac{\partial (k_B T \ln Q)}{\partial T} \right), \quad \text{where } Q = q^N = \left(\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T} \right) \right)^N$$

Evaluation of $\Delta T_{1/2}$

$$\begin{aligned}\Delta T_{1/2} &= T_{1/2}^{\text{CS}_2} - T_{1/2}^{\text{non}} \\ &= \Delta H^{\text{non}}(\Delta S^{\text{non}} - \Delta S^{\text{CS}_2}) / (\Delta S^{\text{non}} \times \Delta S^{\text{CS}_2})\end{aligned}$$

$\Delta S^{\text{rot}} = 1.84 \text{ cal}/(\text{mol K})$ from 200 to 400 K

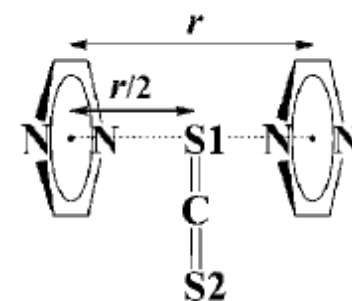
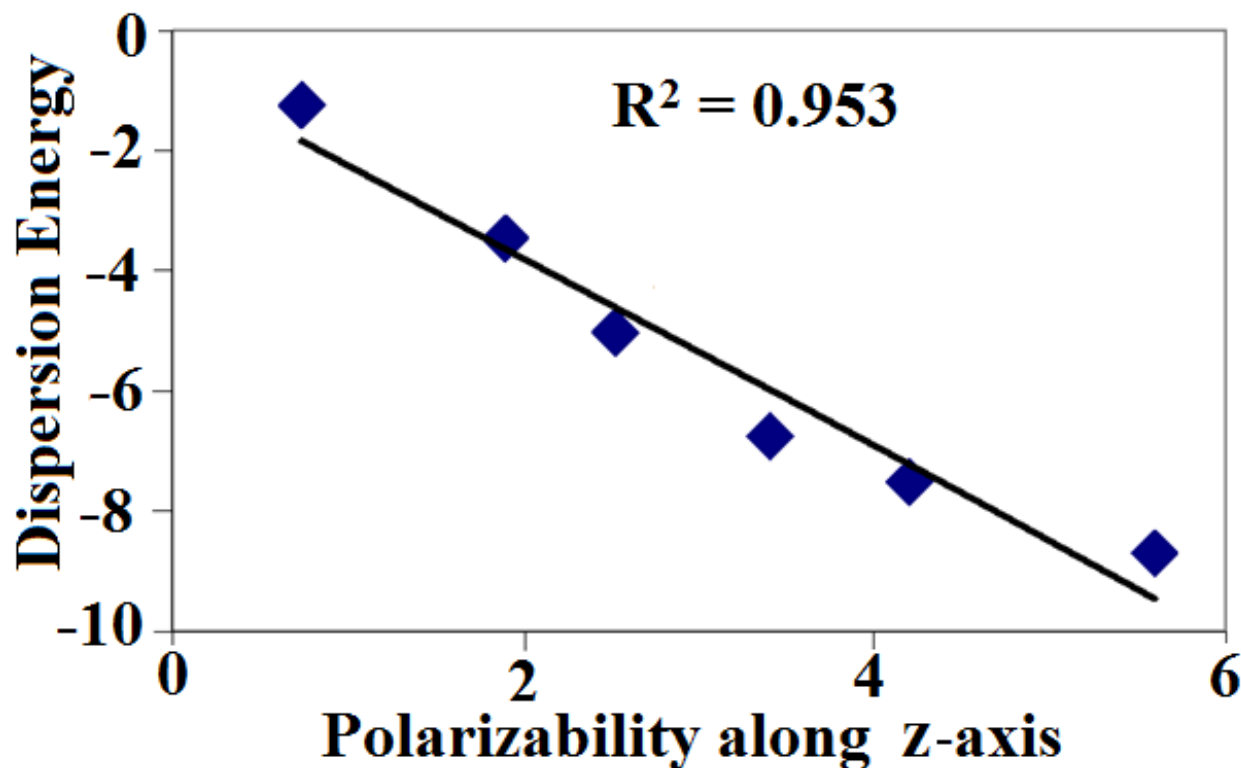
$\Delta H^{\text{non}} = 6.05 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^{\text{non}} = 20.3 \text{ cal}/(\text{mol K})$

for single crystal $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$

$T_{1/2}^{\text{CS}_2} > 330 \text{ K}$

Expt. non-CS₂ : 285, 305 K → CS₂: > 330-340 K

何故、CS₂の吸着エネルギーは大きいのか？



Good relation between polarizability (z-component) and dispersion interaction.

CS₂の分極率はCO₂に比べて大きい。

→周期表の下にある原子を含む分子

Milind, SS, Theor. Chem. Acc. (2011).

まとめ

MOFへの気体分子吸着によるスピン転移:

気体分子と P_z の相互作用による P_z の回転運動抑制により、エントロピーが減少。低スピン状態が安定になる

気体分子と P_z の相互作用は分散相互作用(dispersion)であり、気体分子の分極率が大きいほど、大きい

Non-covalent 相互作用:

周期表の下の元素を含む気体分子が有利

元素の電子的特徴が化学反応の描像をどのように決めるか？

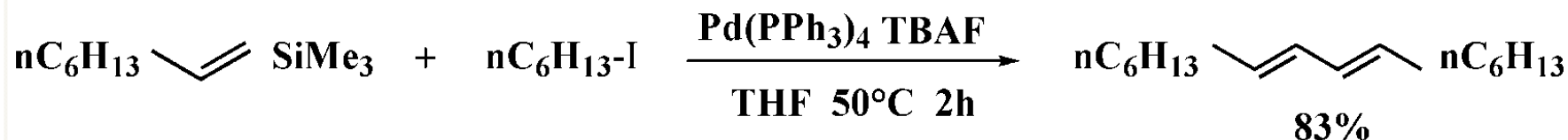
檜山クロスカップリング反応の場合

The Hiyama Cross-coupling reaction

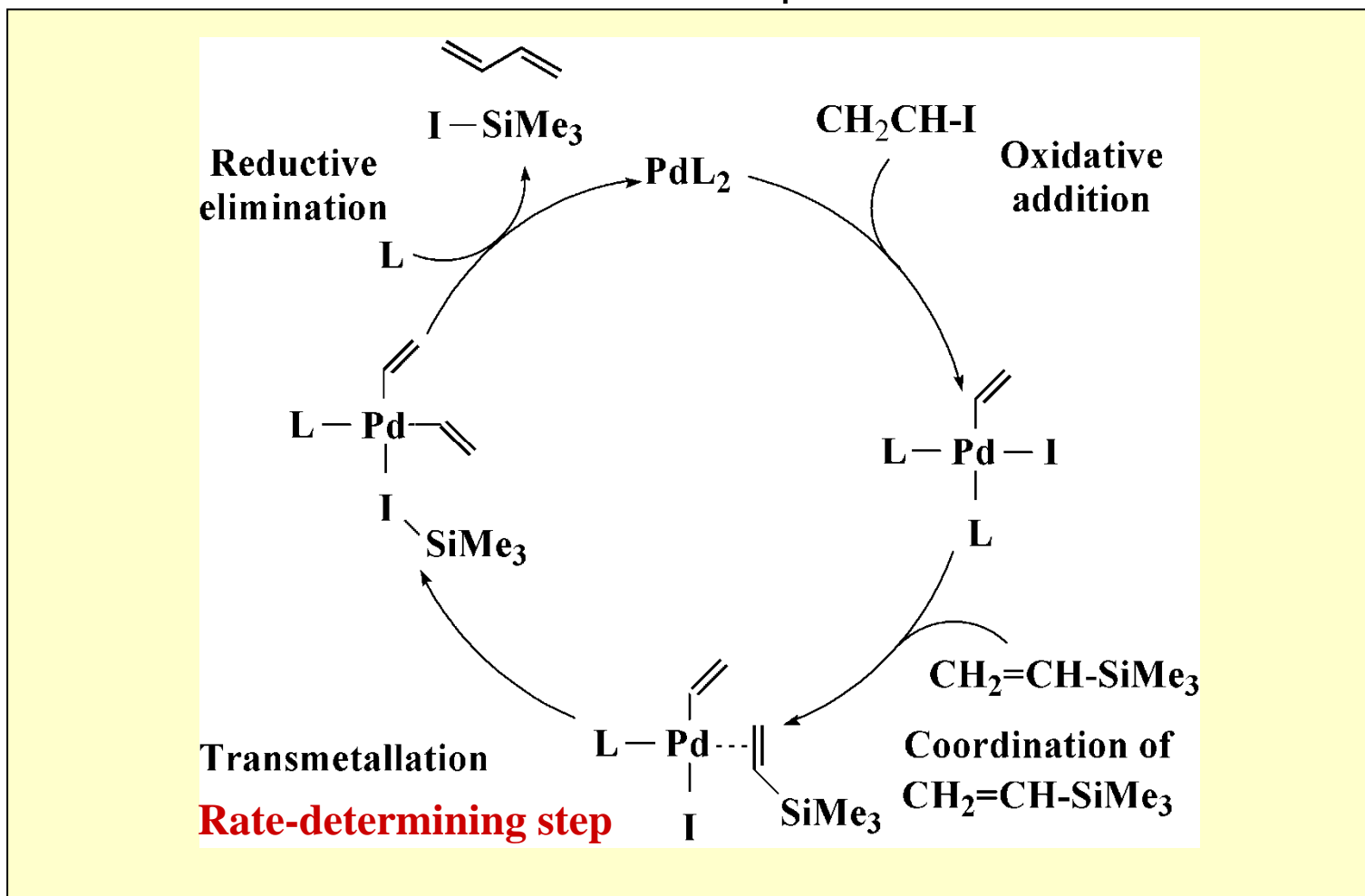
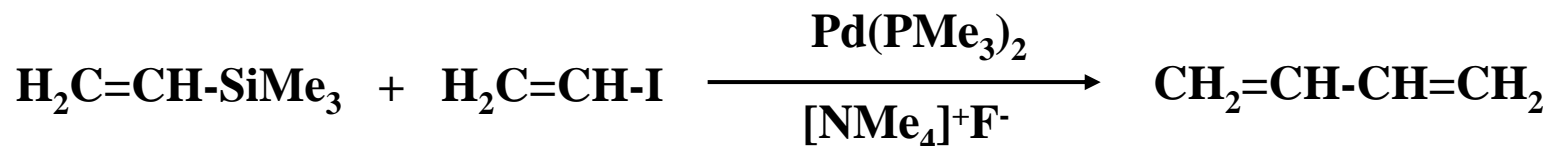
Cross-coupling reaction leads to formation of new C-C bond.
Organosilicon species are useful because of the non-toxicity.
Various organosilicon compounds are available.
Its reactivity is low.

The Hiyama-coupling reaction

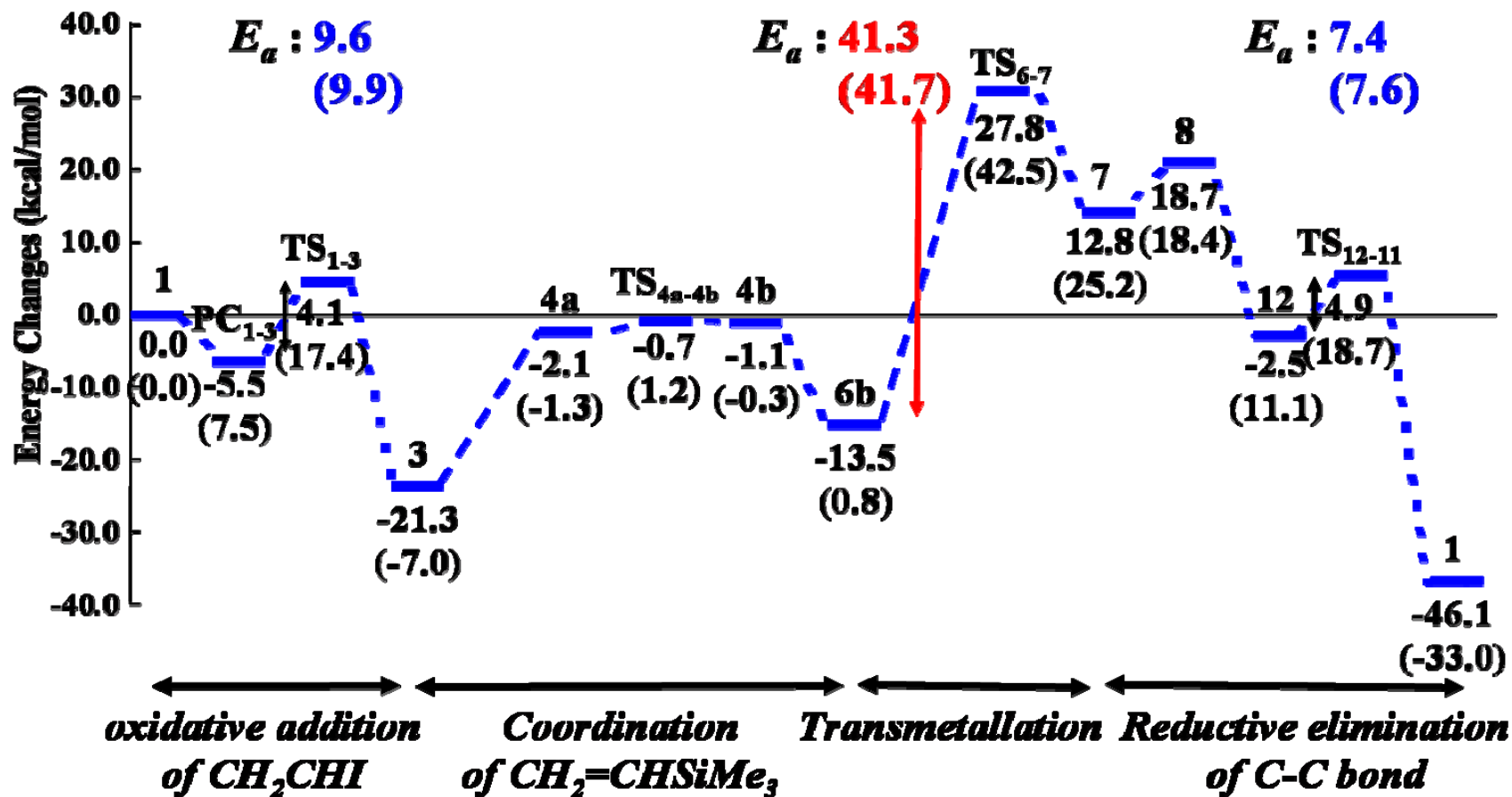
J. Org. Chem., 1988, 53, 920.



Theoretical Study of Hiyama Cross-coupling reaction



Energy changes

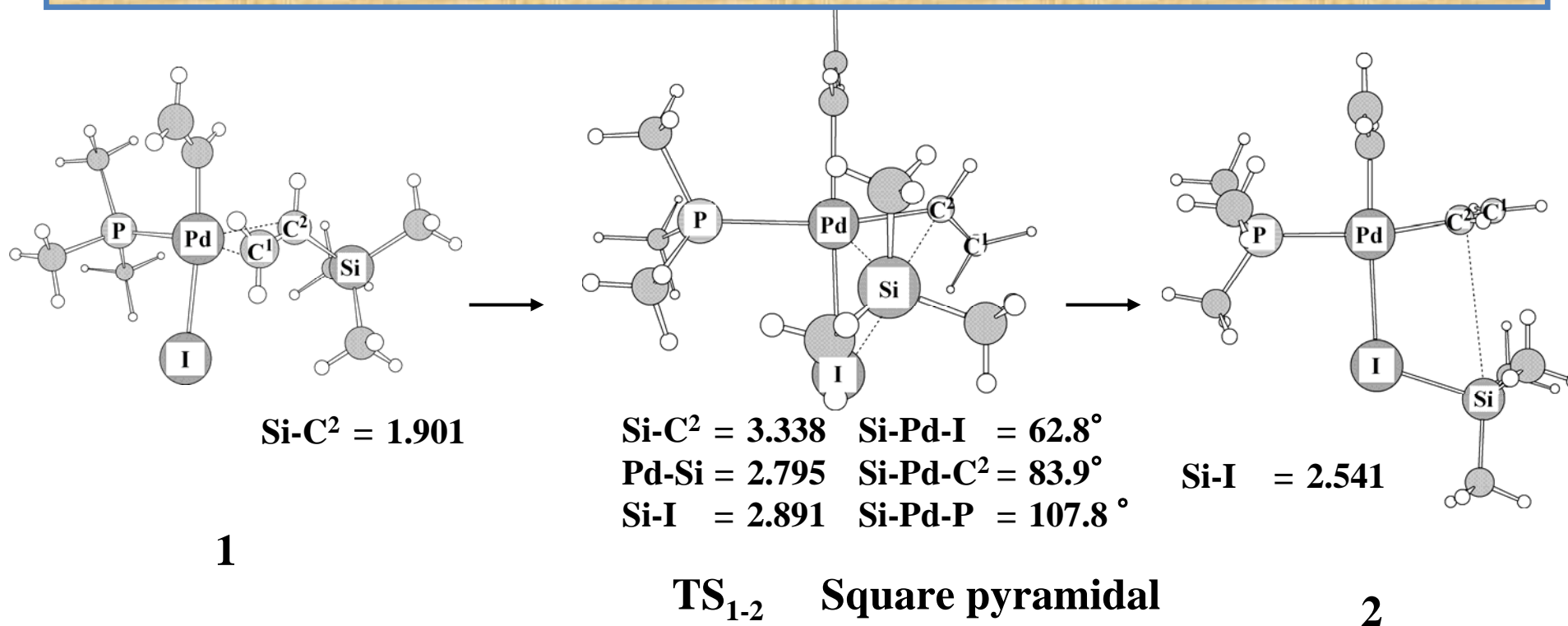


E_a	Oxidative addition of CH_2CHI	9.6 kcal/mol
	Transmetallation	41.3 kcal/mol
	Reductive elimination	7.4 kcal/mol

() Free energy

← 反応は困難

Transmetallation in the Absence of Fluoride Anion



DFT(B3LYP)/triple- ζ //
 DFT(B3LYP)/double- ζ

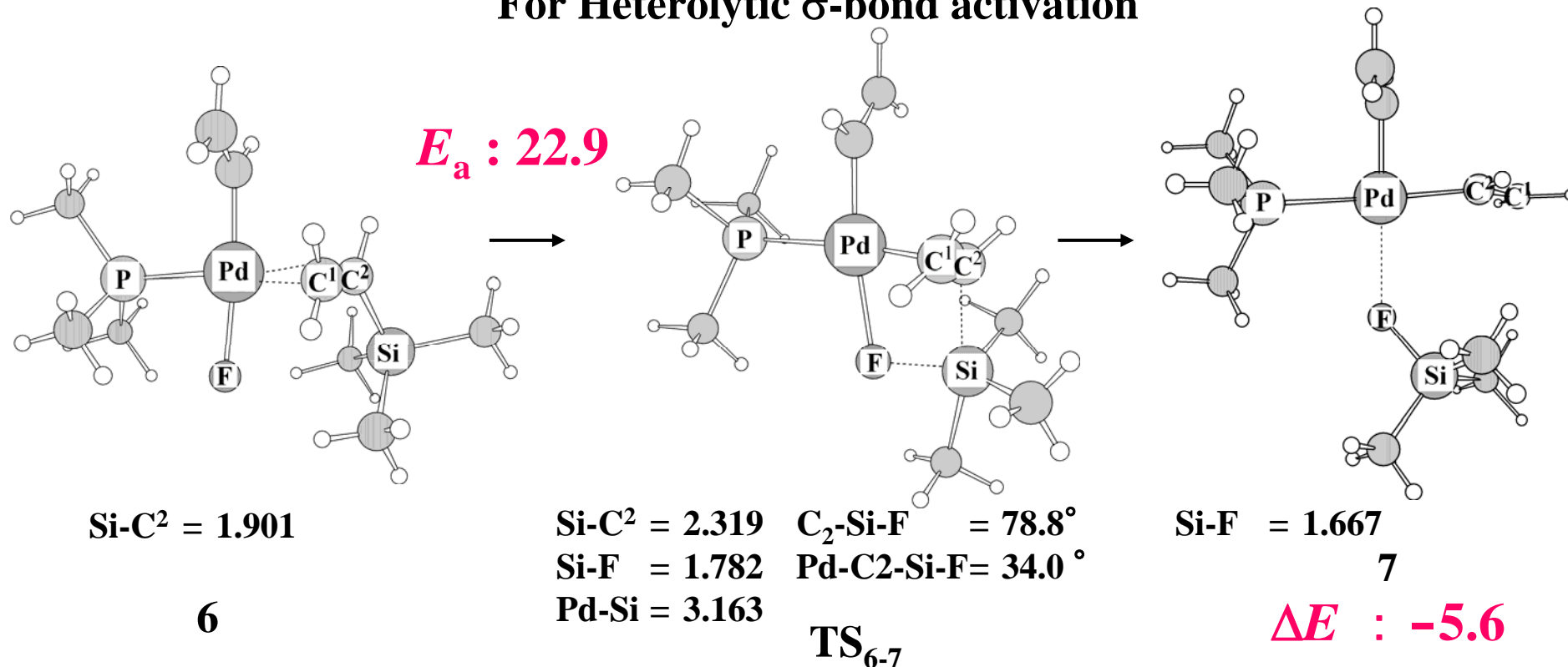
$E_a : 43.5$ $\Delta E : 31.8$

Very large activation barrier
Very large endothermicity

Transmetalation in fluoride complex

Four-center TS

For Heterolytic σ -bond activation



Acceleration by Fluoride anion

$E_a : 22.9$ kcal/mol

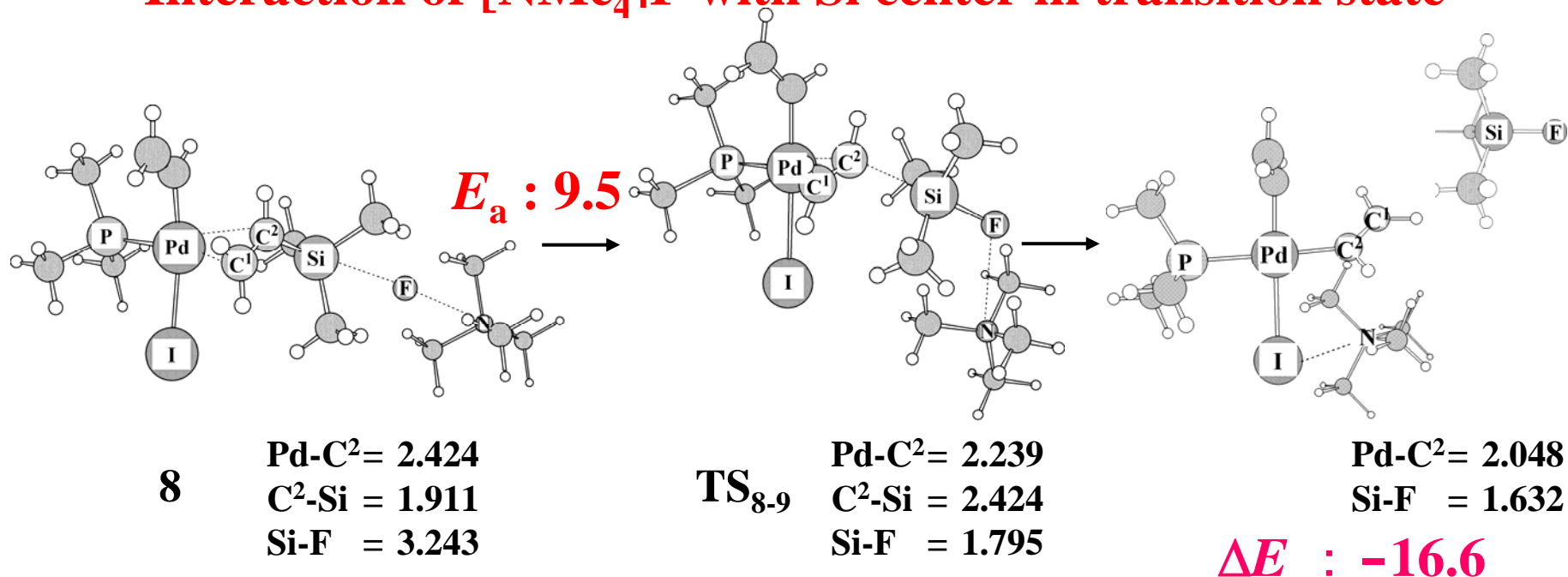
(43.5)

$\Delta E : -5.6$ kcal/mol

(31.8)

Transmetalation in the Presence of Fluoride anion

Interaction of $[\text{NMe}_4]\text{F}$ with Si center in transition state

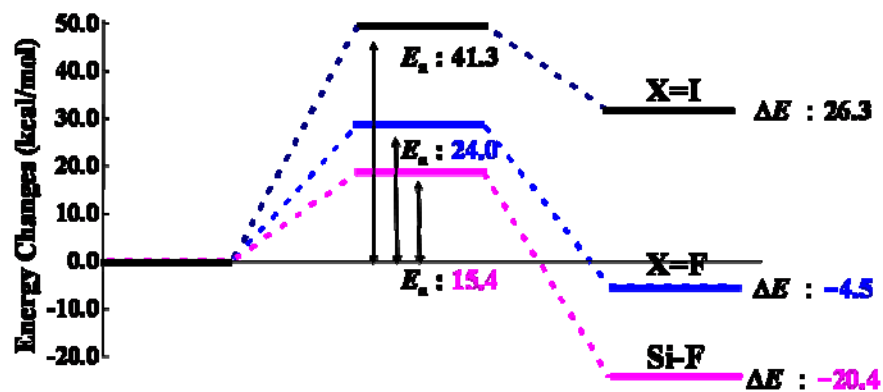


Accerelation by fluoride attack to Si

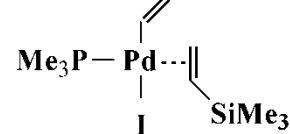
$E_a : 9.5$ kcal/mol
(43.5)

$\Delta E : -16.6$ kcal/mol
(31.8)

Why does F anion accelerate transmetallation?

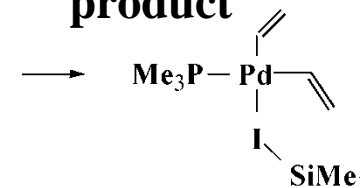


X=I reactant



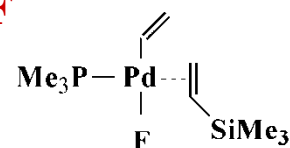
$D(\text{Pd-I})=70.5$ kcal/mol
 $D(\text{vinyl-SiMe}_3)=101.3$ kcal/mol

product

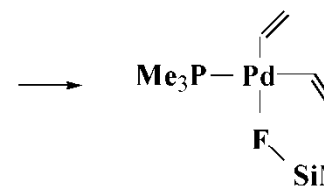


$D[\text{Pd}-(\text{I-SiMe}_3)]=7.0$ kcal/mol
 $D(\text{I-SiMe}_3)=79.9$ kcal/mol

X=F

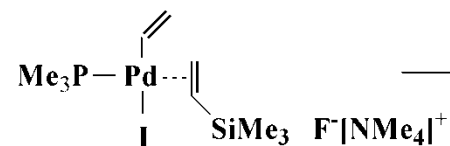


$D(\text{Pd-F})=118.2$ kcal/mol
 $D(\text{vinyl-SiMe}_3)=101.3$ kcal/mol

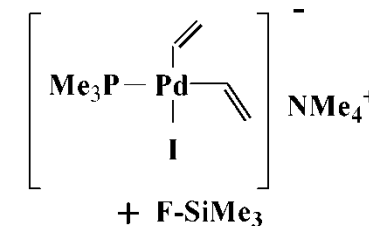


$D[\text{Pd}-(\text{F-SiMe}_3)]=3.6$ kcal/mol
 $D(\text{F-SiMe}_3)=154.9$ kcal/mol

Si-F



$D(\text{Pd-I})=70.5$ kcal/mol
 $D(\text{vinyl-SiMe}_3)=101.4$ kcal/mol



$D(\text{F-SiMe}_3)=154.9$ kcal/mol

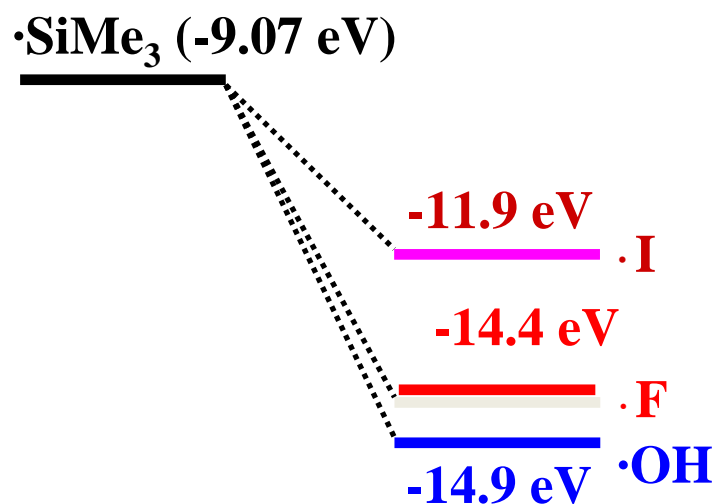
Formation of strong Si-F covalent bond leads to acceleration of transmetallation.

Why is the Si-F bond much stronger than the Si-I bond ?

$$\Delta E_{\text{bond}} = \varepsilon_{\text{A}} - \varepsilon_{\text{B}} + 2\beta^2 / (\varepsilon_{\text{A}} - \varepsilon_{\text{B}})$$

$$|\beta| \ll (\varepsilon_{\text{A}} - \varepsilon_{\text{B}}) \longrightarrow \Delta E_{\text{bond}} = \varepsilon_{\text{A}} - \varepsilon_{\text{B}}$$

Sakaki, S.; Kai, S.; Sugimoto, M. *Organometallics* 1999, 18, 4825.

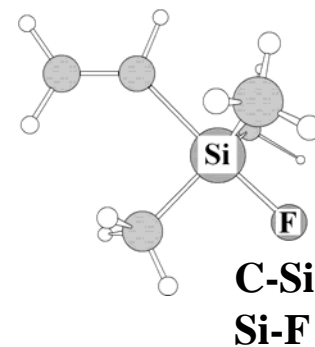
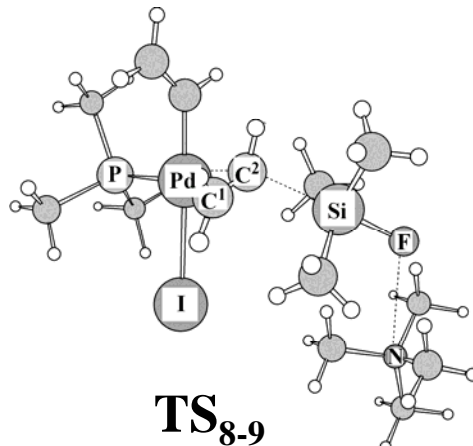
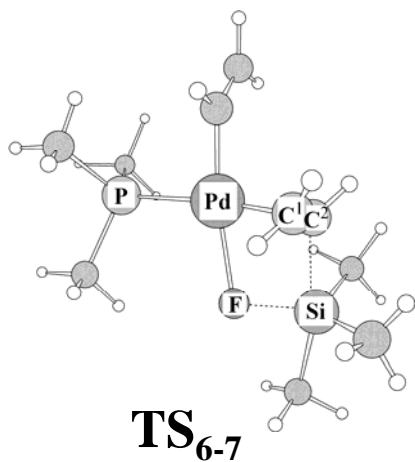


	DE
F	154.9
I	79.9
OH	123.1

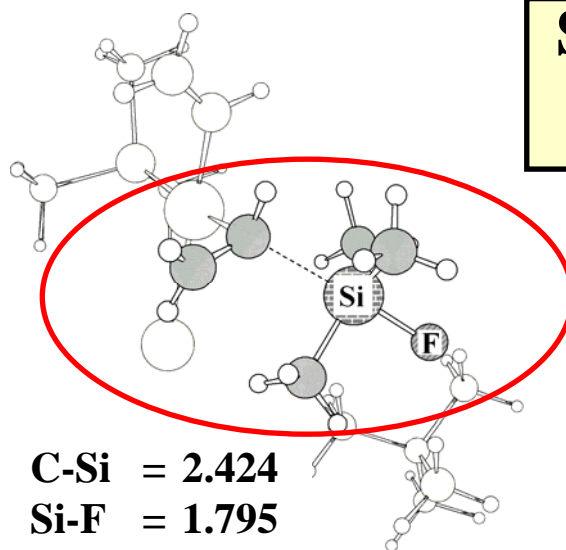
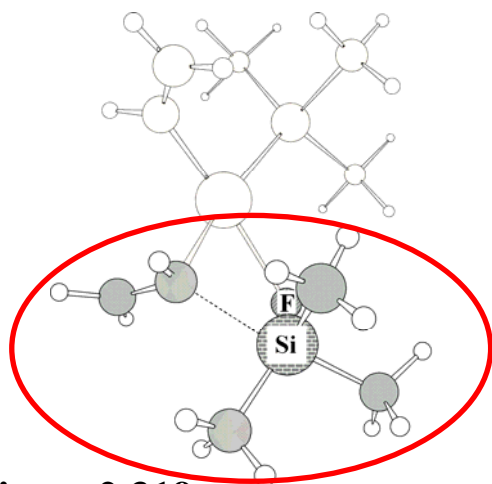
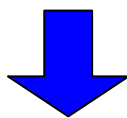
(kcal/mol)

原子価軌道エネルギーの低いグループが強い Si-X 結合の生成につながる。

Hypervalency of Si



Typical silicate



Structure around Si is similar to silicate.



Hypervalency of Si is important.

まとめ

◇ フッ素アニオンは heterolytic な σ -結合活性化であるトランスメタル化を促進する

◇ これは原子価軌道エネルギーが低い(電気陰性度の大きな)フッ素アニオンが原子価軌道エネルギーの大きな(電気陰性度の小さい)ケイ素と強い結合を形成するため

◇ ケイ素の5配位超原子価結合が遷移状態を安定化する

フッ素アニオンでなくても電気陰性度の大きな官能基が反応促進

分子性物質の構造、結合、物性、反応 の理論化学・計算化学研究

現状でも、相当レベルの研究が可能。
配位子は実在系にほぼ同じ程度のモデル化が可能。
溶媒効果もPCM法やRISM-SCF法で考慮可能。

静的相関の大きな触媒反応系については、十分とは言えない：

ポルフィリンと酸素分子の反応、 $M=O$ 結合の反応
溶液内反応のGibbsエネルギーの評価が十分でない

理論化学・計算化学のActivity

FMO (Fragment Molecular Orbital)

神戸大(CMSI) 北浦和夫先生

巨大分子をフラグメントに分けて、大規模電子状態計算を行う。タンパク質やDNA、ウイルスなどと薬品の相互作用について、古典的力場に頼らない精密計算が実行可能である。

Gellan

神戸大 天能精一郎先生

次世代電子状態理論の開発と実装、すなわち、数百原子系の分光的精度でのpost Hartree-Fock計算が可能。F12理論により基底関数リミットの計算も可能。相対論と擬縮重理論も発展させる。これによりレアアースの代替物探索を目指す。

理論化学・計算化学のActivity

SAC-CI (Symmetry-Adapted-Cluster 展開: Configuration Interaction法):

分子研 江原正博先生

中辻らにより開発され、分子の励起状態の高精度計算を行う方法。例えば、吸収・発光スペクトルの計算、光増感剤、有機EL発光素子、タンパク中のプローブなどへの応用が可能。

DC (Divide Conquer)法 : 分割統治計算法 早稲田大 中井浩巳先生

高並列線形スケーリング法に基づいた分割統治量子化学計算法。
Hartree-Fock法、DFT法、MP2, CCSD(T)法と組み合わせ、複雑な電子状態を持つ大規模系の理論計算が可能となっている。

QM/MM-MD法の開発とタンパクの反応への応用: 京大 林重弘

タンパクの効果を、MD計算の平均場として、QM計算に取り込む。タンパクのQM計算の標準的な方法になる。

理論化学・計算化学のActivity

Modylas: 名大 岡崎進先生

全原子分子動力学計算プログラムで、小さいウイルスなら丸ごと計算できる。ウイルスとワクチンや薬の相互作用をターゲットにしている。金属タンパクなどの化学への応用可能。

界面分子科学、溶液分子科学へのアプローチ:

分子研 齊藤慎司、東北大森田明弘
MDシミュレーションから溶媒の動的振る舞いを求め、分光化学との関連を明らかにし、新しい計測手法、実験手法と組み合わせて溶液・海面の分子的描像を解明する。

RISM-SCF, 3D-RISM-SCF法:

分子研 平田文男、京大 佐藤啓文
溶媒和に関する積分方程式を解いて、分子性液体中の基質周りの溶媒構造、溶媒和自由エネルギーを求める。

楯Gでは:

配位子有効ポテンシャル法

配位子の電子的性質をモデル化

(Ohnishi, SS et al. JPC A(2008))

3D RISM-SCF法

遷移金属錯体の溶媒和は重要な場合が多い。溶媒和構造の高精度計算が可能。

(Aono, SS, to be published)

Van der Waalsクラスターの近似的Post-Hartree-Fock計算

$$BE(MP2) = BE(HF) + \sum \{ BE(M_i:M_j \text{ at MP2}) - BE(M_i:M_j \text{ at HF}) \}$$

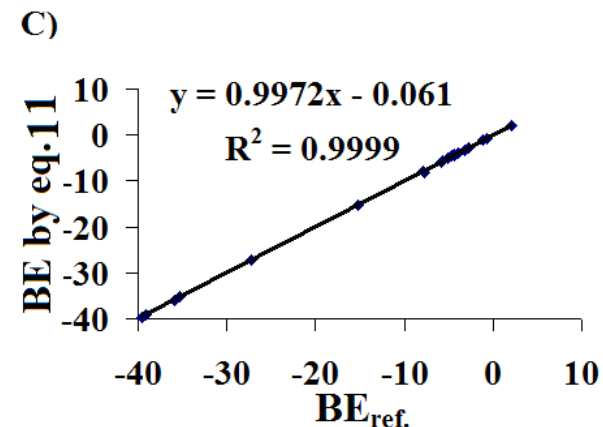
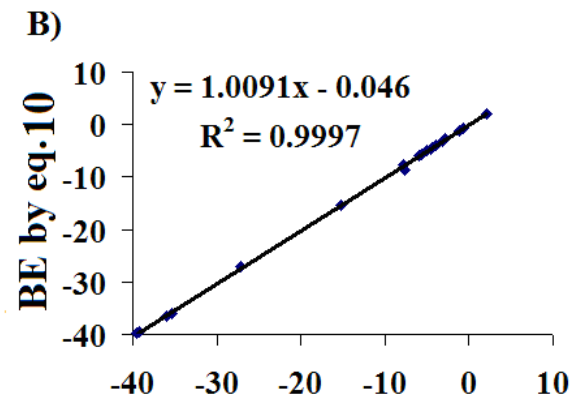
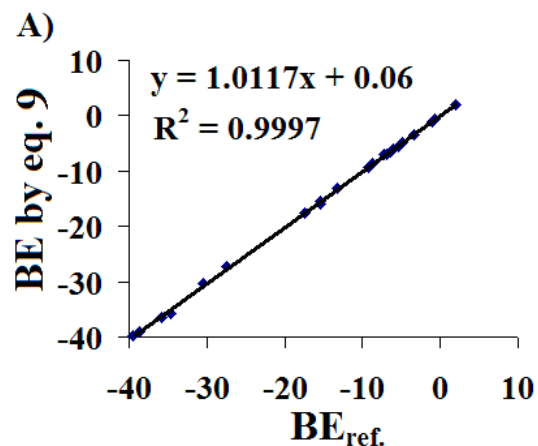
(Deshmukh, SS, JCC, (2012))

結晶・非結晶内電子状態計算

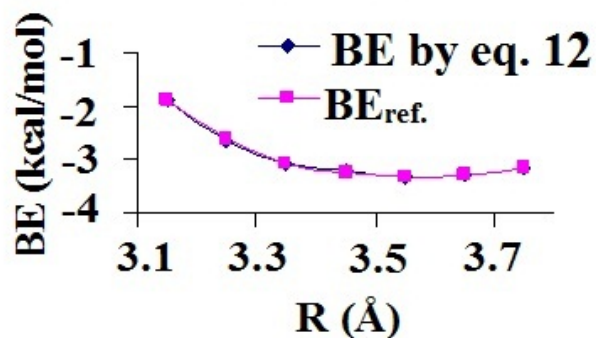
結晶内での分子の高精度電子状態計算: 構造最適化、電子状態計算を周囲の電荷分布を考慮して行う。(Aono, SS, to be published)

Van der Waals錯体の構造とBE

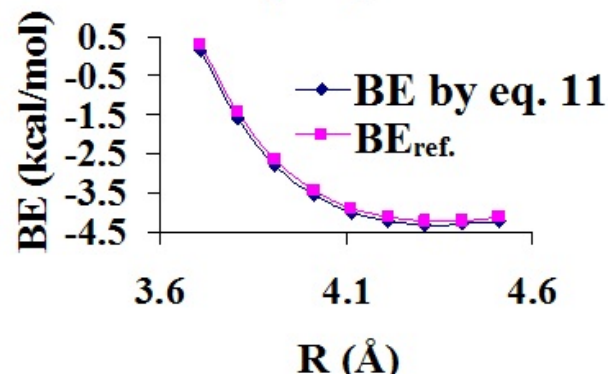
$$BE(MP2) = BE(HF) + \sum \{ BE(M_i:M_j \text{ at MP2}) - BE(M_i:M_j \text{ at HF}) \}$$



A3) CO₂-trimer
at MP2.5/aug-cc-pVTZ



B2) CS₂-trimer
at MP2.5/aug-cc-pVTZ



軽い計算量で、高次van der Waals錯体の構造最適化が可能。
MMのForce-field作成に有効。並列化容易。
電子相関部分のFMOによる評価の根拠

近い将来の電子状態計算

より大きな分子、より複雑な分子、複雑な化学反応について、
基底状態のみならず、励起状態でも、
より正確に(1 kcal/mol未満の化学的精度で)、
周辺効果(溶媒や結晶の効果)を考慮して、
MD計算とカップルさせて(特に、金属酵素の場合)、
電子状態計算が可能になる。

解決すべき諸問題

溶液内Gibbsエネルギーの見積もり

表面、結晶や非結晶内での高精度電子状態計算法

ポテンシャル面の乗り移り(励起状態寿命):ダイナミクス

電子状態理論と分子動力学法の融合

電子状態理論と物性理論の共同作業、融合

- 各々の分野での研究の深化
- 共同作業・共同研究が必要

理論・計算化学は実験で得られない情報を与え、
理論的予測は可能なことは事実。

理論・計算化学の力も向上していることも事実。
元素戦略研究では元素の特徴・特性を知り、活用
する必要がある。

実験化学と理論化学・計算化学との融合・共同作
業は、大きな成果に結び付く

特に、元素戦略研究では必要不可欠

謝 辞

黒川悠索博士：逆サンドイッチ錯体
M. Deshmukh博士；MOF, van der Waals錯体のBE
杉山昭夫君、中岡真由さん、大西裕也博士：
Hiyama-Cross coupling反応
青野信治博士；3D-RISMと結晶内電子状態計算
中尾嘉秀准教授、佐藤啓文教授

¥¥ 文部科学省

特定領域研究「実在系の分子理論」（2006-2010）
特別推進研究「d-電子複合系の理論化学」（2010-2014）

