

# 柔軟な複合電子系の反応設計と制御の理論研究

(課題番号 15350012)

平成 15-17 年度科学研究費補助金「基盤研究 (B)」

## 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

京都大学図書



1060665668

著者 梶 茂好

附属図書館

(京都大学工学研究科・教授)

## 目次

1. 研究課題、経費など

2. 研究の概要

2. 1 目的

2. 2 成果の要約

2. 3 今後の展望

3. 研究発表リスト

3. 1 原著論文

3. 2 総説・著書

3. 3 学会発表

4. 別刷

## 1. 研究課題、経費

研究課題：柔軟な複合電子系の反応設計と制御の理論研究

研究費目： 基盤研究（B）（2）

課題番号： 15350012

研究代表者： 京都大学工学研究科・教授 榊 茂好

研究分担者： 京都大学工学研究科・助教授 佐藤 啓文

京都大学工学研究科・助手 中尾 嘉秀

研究経費： 平成 15 年度 5,700 千円

平成 16 年度 5,300 千円

平成 17 年度 3,200 千円

---

合計 14,200 千円

## 2. 研究の概要

### 2. 1 目的

電子状態理論の研究対象はますます広がり、化学および物理学、生物学との境界領域でのほとんど全ての物質が理論計算による検討を待っている。特に、d, f電子が主役を担う遷移金属元素やs,p,d軌道が活躍するヘテロ元素、s,p電子が重要な役割を担う有機分子、それらを取り巻く溶媒分子が複雑に関与する複合電子系に関する分子論的理解が、有機化学、溶液化学、表面化学、触媒化学、生物無機化学など広い分野で必要とされている。電子状態理論は「これらの複合電子系について、高精度な研究結果を提出する責務がある」と言える。これらの多くの研究対象は立体構造的にも、電子状态的にも柔軟であり、その柔軟な性質が複合電子系の分子科学の特徴である。従って、理論計算において、従来のように0Kでの安定構造や遷移状態構造を求めることに終始しては問題の本質を見誤る場合もある。柔軟で揺らぎのある立体構造、電子構造を正しく取り上げる必要があり、それを可能とする理論的方法の開発が不可欠である。

本研究では、①複合電子系に適した高精度理論的計算方法の開発、②統計的方法と電子状態理論を融合した溶媒理論の開発とその応用、③柔軟な構造を取り扱うための統計的方法を加味した電子状態計算法の開発とその応用を行い、複合電子系に関する分子科学の新しい展開を目的とする。以下、概要を述べる。

- ① 複合電子系に適した高精度理論的計算方法の開発とその応用: 複合電子系の電子状態計算にはnon-dynamical correlationとdynamical correlationの双方を取り込む必要がある。大きな系でそのような計算を行うには、諸熊らの提案したONIOMとCAS/PT2を組み合わせる方法、limited space full CI とMR-MP2を組み合わせる方法が効果的と考えられる。適切なモデル系についてこれらの計算方法の妥当性を検討する。更に、複合電子系であり、有機化学、有機金属化学、触媒化学分野で注目され、かつ、non-dynamical correlationの考慮が必要な $\sigma$ 結合活性化反応に応用し、分子論的描像の解明と新規 $\sigma$ 結合活性化反応系の理論的予測を行う。
- ② 統計的方法と電子状態理論を融合した溶媒理論の開発とその応用: 極性溶媒中の複合電子系は溶媒による摂動を受け、電子状態が変化し、新しい反応性を示すことが、最近実験分野で明らかになっている。しかし、遷移金属元素を含む複合電子系の溶媒和の理論的研究は連続誘電体近似計算以外ほとんど行われていない。申請者らはRISM-SCF法により溶媒和を精度よく計算して来た。本研究では遷移金属を含む複雑な分子系や対イオンを含む系の溶媒和を正しく計算するよう拡張RISM-SCF法を開発し、これらの化学種の溶媒和

の分子論的描像を明らかにする。更に、溶媒和が重要な役割を担う水溶液中の有機金属化学反応、金属錯体の振動緩和や電子移動反応、エネルギー移動反応に応用して、精密な分子論的知見を明らかにし、これらの反応の設計と制御を達成する。

- ③ 揺らぎを取り扱うための統計的方法を加味した電子状態計算法の開発とその複合電子系への応用：構造変化の起こりやすい分子や分子集団の構造を0Kで最適化することに大きな意味は無い。むしろ、室温付近での平均的な構造を知りたい場合が多い。そのような構造はMD計算により求めることができるが、複合電子系では古典的MD計算は精度が悪く、QM/MM的計算にも問題が残されている。また、harmonicでないpotential面を持つ系に対して、harmonicな振動とそれに基づく分配関数から熱エネルギーを求めることは適切でない。我々は振動数を計算する際の結果を利用して、Boltzmann分布則を加味し、室温付近でのエネルギーと電荷分布を知る方法を開発中である。この方法では追加計算は必要でなく、harmonicでないpotential面を持つ分子の室温付近での分子論的情報が得られる。金属錯体に弱く配位した水分子の挙動、タンパクに水和した水分子、タンパク中のアミノ酸残基の位置とそれらの揺らぎによる電子状態変化、potential面がなだらかな複合電子系の触媒的有機合成反応などを研究対象とし、室温付近での詳細な電子状態の知見を得る。

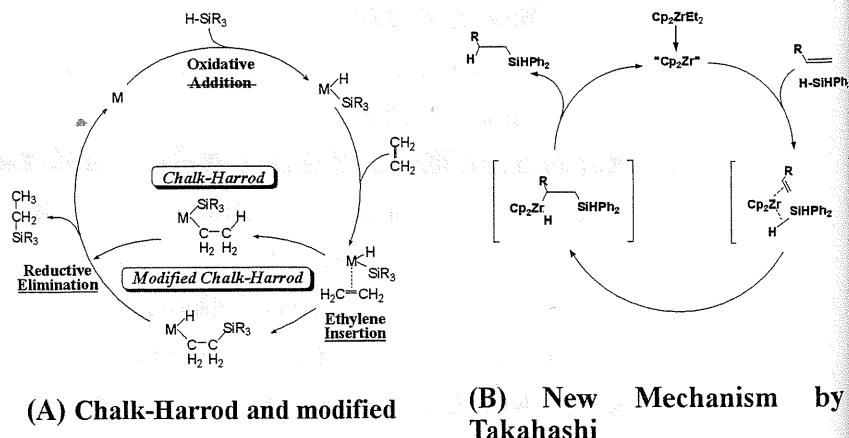
## 2. 2 成果の要約

本研究では柔軟な複合電子系として遷移金属元素、ヘテロ元素、典型金属などを含む複合錯体を取り上げ、その構造、反応性、触媒作用を理論的に解明し、柔軟な電子状態との関連性を明らかにした。それらの主な成果を以下に述べる。

### 2. 2. 1 $Cp_2Zr(II)$ 錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応

はじめに

遷移金属錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応は有機ケイ素化合物を合成する代表的な触媒反応である。その触媒サイクルにはスキーム1(A)に示すようにSi-H  $\sigma$ 結合の活性化(酸化的付加)、生成した金属-ヒドリドあるいは金属-シリル結合へのオレフィンの挿入反応、C-HあるいはSi-C還元



Scheme 1.1

的脱離反応が含まれて居り、代表的な錯体触媒サイクルと言える。これまで2種類の反応機構が提案されており、一つは金属-ヒドリド結合にオレフィンが挿入する Chalk-Harrod 機構であり、他の一つは金属-シリル結合に挿入する modified Chalk-Harrod 機構である。白金錯体は前者の機構で、ロジウム、イリジウム錯体などでは後者の機構で進行すると実験的には提案されているが、確定的な証拠は無く、また、理由も明らかでなかった。我々はこれまでに白金(0)およびロジウム(I)錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応の理論的研究を行い、前者は Chalk-Harrod 機構で、後者は Modified Chalk-Harrod 機構で進行することを明らかにし、さらに、その理由の解明にも成功して来た。しかし、 $Cp_2Zr(II)$ を触媒とした場合、これらとは根本的に異なる反応機構(Scheme 1B)が提案されている。ここでは  $Cp_2Zr(II)$ を触媒とするエチレンのヒドロシリル化反応の理論的研究を行い、反応機構を明らかにすると共に、なぜ、白金、ロジウムと反応機構が異なるのか、その理由を解明した。

### 計算方法

DFT 法により構造最適化を行い、エネルギー変化は DFT, MP2- MP4(SDQ), CCSD(T) 法で検討した。DFT 計算には B3LYP 交換相関関数を用いた。Zr には Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(ECP)を使用し、原子価電子は split-valence 型基底関数で表した。また、配位子には 6-31G(d)基底を使用した。反応に直接関係する原子には d 分極関数を加えた。

### 成果

Takahashi らによる反応機構 (スキーム 1 (B)) では、 $Zr(II)$ -エチレン錯体とヒドロシラ

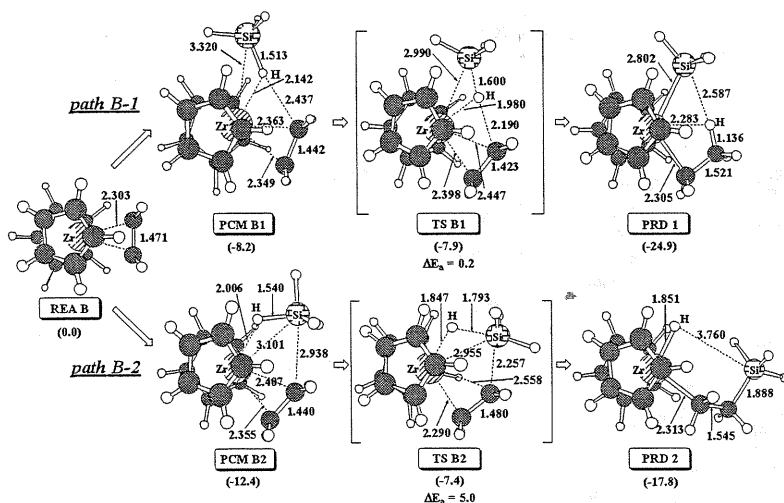
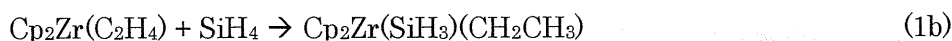
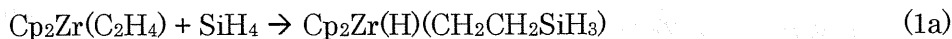


Fig.1.1 Geometry and energy changes in the reaction between  $Cp_2Zr(C_2H_4)$  and  $SiH_4$

ンのカップリング反応(1a 式)が提案されている。この過程は素反応として可能であるか、これまで実証されていない。実際に進行するか、検討したところ、図1に示すように、実験的に提案されて

いる 1a 式のみならず 1b 式の反応も容易に進行することが示された。遷移状態 TSB1 では H 原子は  $SiH_3$  からエチレンへ移動し

ようとしている。Zr-Si 距離は 2.99Å で、生成系の 2.8Å に近い。言い換えると Si はひずんだ trigonal-bipyramidal な 5 配位構造で hyper valency を示している。もう一方の TSB2 ではシリル基がエチレンへ移動しているが、Zr と結合しようとしている H 原子は Zr に 1.647Å まで接近し、また、エチレンの C 原子は Si に 2.297Å まで接近している。生成系での Si-C 距離は 1.886Å であるから、TSB2 では Si-C 結合はかなり強くなっていると言える。この遷移状態での Si も trigonal-bipyramidal な 5 配位構造であり、hypervalency を示している。これらいずれの反応もごくわずかの活性障壁で進行するが、それには Si の hypervalency が大きく寄与していると考えられる。活性障壁を Table 1 に示したが、いずれの方法でも同程度の結果を与える。しかし、反応熱は DFT 法とそれ以外では大きく異なり、DFT 法は反応熱(exothermicity)を過小評価している。DFT 法の結合エネルギーが過小評価する欠点が現われたと考えられる。この新しい反応がどのような相互作用を通して進行しているのか、興味を持たれる。遷移状態での HOMO を図 2 に示したが、Zr とエチレンとの間に非常に強い  $\pi$  逆供与相互作用が形成されており、この相互作用に Si-H  $\sigma^*$  軌道が bonding に重なっている。この HOMO では Zr と H の間、エチレンと Si の間に bonding overlap が生じている。このため、Si-H 結合の切断と C-Si 結合、Zr-H 結合形成が協奏的に進行している。従って、Zr とエチレンの間に強い  $\pi$  逆供与相互作用が存在していることが、この反応を有利にしていると考えられる。

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{SiH}_3)$  も活性障壁無しで  $\text{Cp}_2\text{Zr}$  とシラン  $\text{SiH}_4$  から生成する。Zr-H および Zr-SiH<sub>3</sub> へのエチレン挿入反応も検討したが、Zr-H への挿入反応がほぼ活性障壁無しで進行するのに対して、Zr-SiH<sub>3</sub> への挿入反応は活性障壁が約 40kcal/mol であり、modified

Table 1.1. Activation barrier ( $E_a$ ) and reaction energy ( $\Delta E$ ) of eq 1 (kcal/mol unit)

	Eq. 1a		Eq. 1b	
	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$
DFT	0.3	-24.9	5.0	-17.8
MP2	1.8	-36.4	5.3	-24.2
MP3	1.4	-32.5	6.5	-24.4
MP4DQ	1.2	-33.3	6.3	-24.4
MP4SDQ	0.8	-35.9	4.9	-26.0

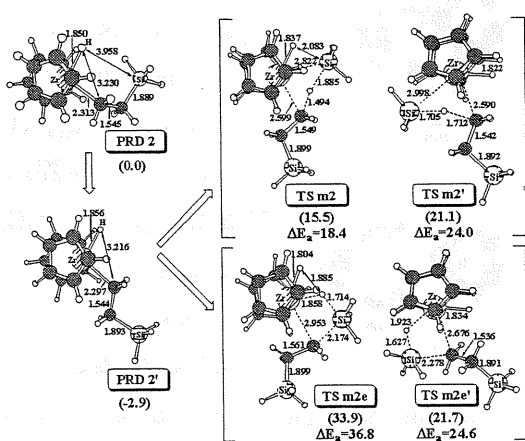
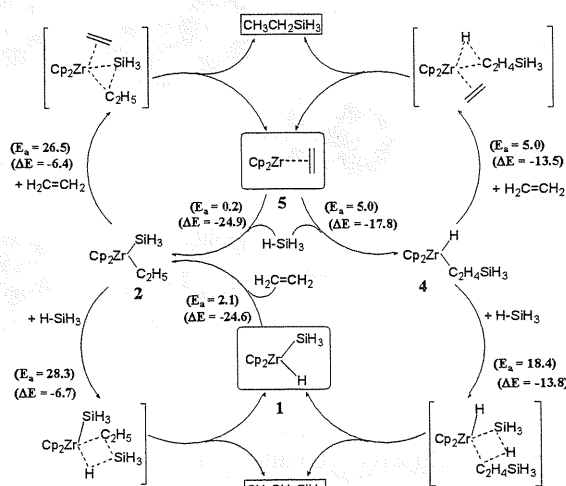


Fig.1.2 Geometry and energy changes in the metathesis between  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3)$  and  $\text{SiH}_4$



Scheme 1.2

Chalk-Harrod 機構では進行しないことが明らかとなった。

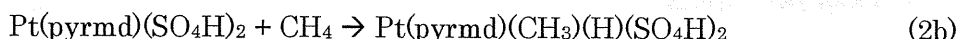
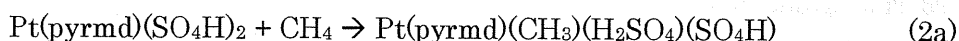
触媒サイクルの最終段階は Si-C あるいは C-H 還元脱離であるが、双方の還元脱離は活性障壁も高く、endo-thermic であり、進行は困難であった。しかし、エチレンが配位するとこれらの還元脱離の進行が容易になり、また、もう 1 分子のシランとのメタセシスは容易に進行する。1 例を図 1.2 に示す。

これらを要約すると、Scheme 1.2 に示す触媒サイクルが理論的に示される。この触媒サイクルはこれまで提案されて来た Chalk-Harrod 機構を一部含むが、生成物形成過程はエチレンにより促進される還元脱離か、あるいはメタセシスである点が従来と異なる。また、従来知られていなかった Zr(II)-エチレン錯体とシランとの反応が含まれる点でも注目されるものである。理論的研究が実験分野に対して正しい反応機構を提案できたと言える。

## 2. 2. 2 白金(II)錯体によるメタンの C-H 結合活性化反応の理論的研究

### 背景

周知のように遷移金属錯体によるメタンの C-H 結合の活性化はメタンへの官能基導入反応を可能にするものとして興味を持たれている。最近、白金(II)錯体によるメタンの C-H



結合活性化反応が実験分野で報告されたが、この反応が heterolytic な結合切断を経るもの (2a 式)、あるいは酸化的付加によるものか(2b 式)なのか、明らかでなかった。本研究では白金(II)ピリミジン錯体によるメタンの C-H 結合活性化の理論的検討を行い、反応機構の解明を試みた。

### 計算方法

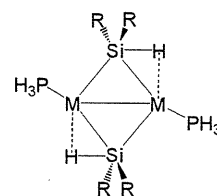
構造は DFT 法で最適化した。Pt には Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャルを使用し、配位子には 6-31G(d)を使用した。

### 結果と考察

紙面が限られているので、結論のみを述べるが、溶媒効果の考慮、ピリミジン配位子のプロトン化が起きると、酸化的付加は困難になり、heterolytic な結合切断で反応が進行することが、明確に示された。

## 2. 2. 3. シリル架橋2核白金(II)及びパラジウム(II)錯体の構造と結合:

背景:最近、遷移金属錯体とヒドロシランとの反応では、多様な化合物が生成することが報告され、それらは、遷移金属錯体によるシラン類の反応の中間体のモデルとして興味も持たれている。それらには、シリルやシリレン架橋 2 核錯体が含まれて居り、多核金属錯体の創生の観点と共に結合性、電子状態の観点からも興味深い。本研究では、



Scheme 2.1



シリルおよびシリレン架橋2核パラジウムおよび白金錯体の構造と電子状態、結合性に関する理論的研究を行った。この錯体は実験的にはスキーム 2.1 に示すように、シリル架橋とシリレン架橋の間のような構造で理解されている。真の構造はどのように理解すれば良いのか、また、架橋部位はシリル、シリレンのいずれであるか、また、メチル、ゲルミル、スタニル錯体では、どのような相違が見られるのか、理論的に明らかにした。

#### 研究成果:

最適化構造を図 2.1 に示した。基本的に実験的構造を良く再現しているが、Pd-Pd 距離および Pd-H 距離は多少過大評価されている。これは、ホスフィンにリアルな  $\text{PPh}_3$  を、また、シリルにリアルなフェニル基を導入した錯体の最適構造でも同様であった。

この錯体の Si NMR chemical shift を計算したところ、典型的なシリル錯体のそれに近く、多少シリレン錯体のそれにシフトしている値であった。以上の結果から、この錯体はシリレン架橋でなく、シリル架橋であり、Si-H 結合が Pd, Pt に agostic 相互作用していると考えべきであることが明らかにされた。

Pd-Pd 結合と Agostic 相互作用の寄与を明らかにすることは興味深い。agostic 相互作用のない構造を仮定して最適化計算をしたところ、図 2.2 に示すように Pd-Pd-Si 面の 2 面角が約  $90^\circ$  になった。Agostic 相互作用がこの錯体の構造に大きな寄与をしていることが示された。

以上から、M-M 結合と agostic 相互作用の相補的な効果により複核金属錯体が形成可能であることが示された。また、このシリル架橋錯体での安定性はから、この種の錯体は有機ケイ素化合物合成の中間体としても利用可能であることが示唆される。

#### 2. 2. 4. イリジウム(I)錯体を触媒としたジボロンによるベンゼンの直接ボリル化反応

$\text{IrCl}(\text{COD})/\text{bpy}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) を触媒として、ジボロンによるベンゼンの直接的ボリル化反応が報告され、有機金属化学、合成化学分野で興味を持たれているが、この反応は 2 種類の  $\sigma$  結合活性化、ベンゼンの C-H 結合とジボロンの B-B 結合活性化を反応サイクル中に含む

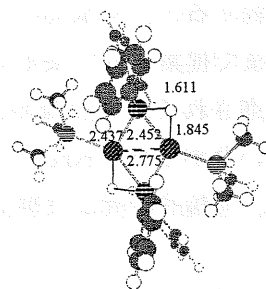


Fig.2.1 Optimized structure

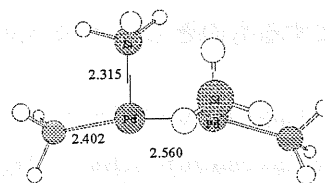


Fig. 2.2. Geometry of  $[\text{Pd}(\text{SiH}_3)(\text{PH}_3)_2]$  without agostic interaction

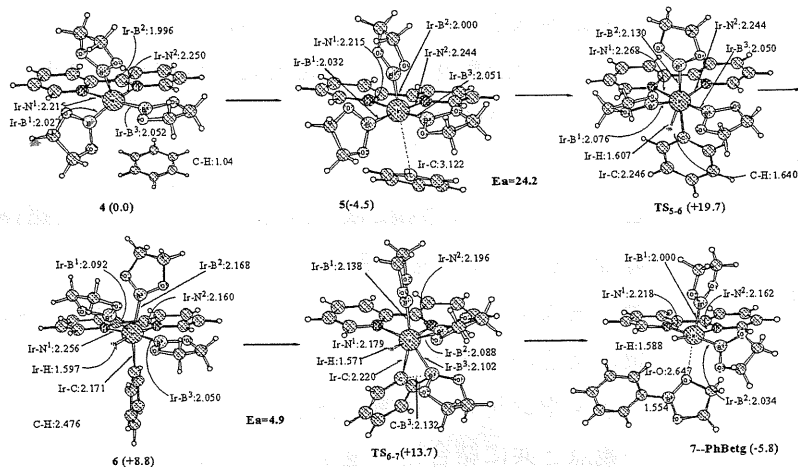
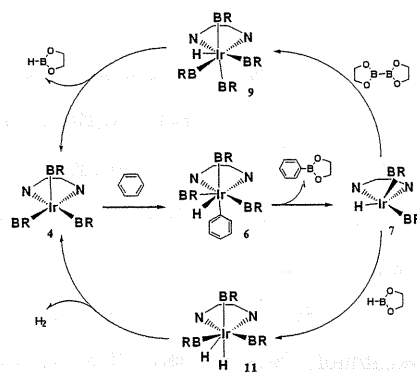


Fig.3.1 DFT-optimized geometry changes and energy changes in the reaction of benzene with  $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$  to afford Ph-Beg

ことから、理論的にも興味深い。触媒サイクルと活性種についても実験分野で明らかになっていない。本研究ではこの触媒反応の理論的研究を行い、活性種と反応機構を明らかにした。可能な活性種として  $\text{Ir}(\text{Beg})(\text{bpy})$  が上げられる。ベンゼンの C-H 結合はこの Ir(I) 錯体に容易に酸化的付加を行い、引き続き、Beg と Ph の還元脱離が進行する。しかし、この Ir(I) 錯体へはジボロンがベンゼンよりも容易に酸化的付加し、 $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$  を生成する。従って、 $\text{Ir}(\text{Beg})(\text{bpy})$  は反応系中では安定に存在しておらず、 $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$  が活性種と考えられる。Fig. 3.1 に示すように、この Ir(III) 錯体にベンゼンの C-H 結合が酸化的付加し Ir(V) 錯体、 $\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph})(\text{Beg})_3(\text{bpy})$  を生成し、次に、Rh と Beg が還元脱離する反応が容易に進行する。生成する  $\text{Ir}(\text{H})(\text{Beg})_2(\text{bpy})$  は反応系中のジボロン、 $\text{B}_2(\text{eg})_2$  と反応し、Scheme 1 に示すように、Ir(V) 錯体を経て、活性種、 $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$  を再生する。ジボロンが消費すると HBeg と反応し、 $\text{H}_2$  を生成しつつ、活性種を再生する。これら全ての過程を理論的に明らかにし、活性種と触媒サイクルを解明した。



Scheme 3.1

## 2. 2. 5 パラジウム(II)-フェニル錯体とジボランのトランスメタル化反応

石山・宮浦らにより開発されたパラジウムを触媒としたハロベンゼンとジボランからのフェニルボランの合成反応では、パラジウム(II)-フェニル錯体とジボランのトランスメタル化反応が含まれていると考えられている。この触媒反応は塩基性雰囲気中で容易に進行するが、その理由の一つにトランスメタル化反応の  $\text{Pd}(\text{II})\text{-OH}$  結合による促進が提案されている。しかし、実際にそうなのか、またその理由はなぜか、明らかになっていない。ここでは、ジボランとのトランスメタル化反応を  $\text{Pd}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PH}_3)_2$  と  $\text{PdCl}(\text{Ph})(\text{PH}_3)_2$  とで比較し、トランスメタル化反

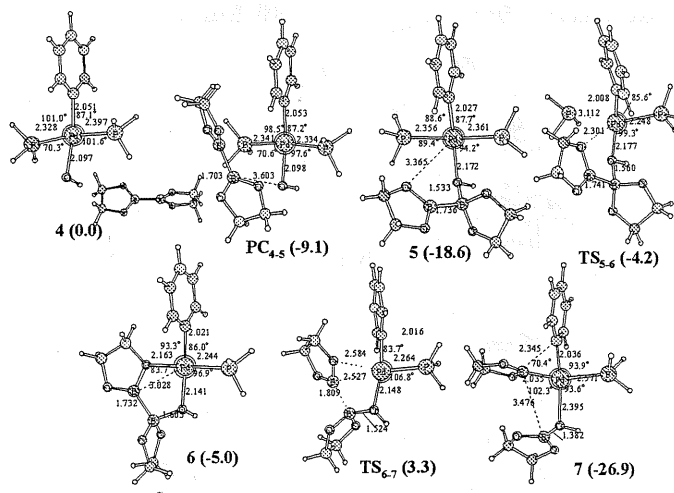


Fig. 4.1 Geometry and energy changes in the trans-metallation of  $\text{Pd}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PH}_3)_2$  with diboron. In parentheses are energy changes (kcal/mol)

応の電子的過程を明らかにすると共に、塩基性雰囲気の必要な理由の解明を試みた。Fig. 4.1 に  $\text{Pd}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PH}_3)_2$  とジボラン、 $\text{B}_2\text{pin}_2$  ( $\text{pin} = \text{ピナコールのモデル、}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、の反応における構造変化を示した。ジボランは Pd 中心に接近し、OH 配位子の O 原子とジボランの B 原子が結合した前駆錯体を与え次に、もう一方のボリルが O 原子で Pd 中心に接近しながら、会合的に

ホスフィンを置換する。その後、B-B結合が切断されながら、OH配位子と一方のボリル基が結合し、メタセシスと同様にPd(Bpin)(Ph)(PH<sub>3</sub>)(HOBpin)を生成する。HOBpinはO原子でPd中心に配位している。もう一つの可能性はPH<sub>3</sub>が解離してからジボランが接近し、メタセシスを行う機構である。この場合もジボランはPd中心にO原子で配位しており、もう一方のボリル基がOH配位子に接近して行く。そして、B-B結合が切断され、Pd(Bpin)(Ph)(PH<sub>3</sub>)(HOBpin)を生成する。カッコ内にエネルギー変化を示したが、会合的な反応ではジボランによるPH<sub>3</sub>の置換に14.4kcal/mol、B-Bの切断には8.3kcal/molの活性障壁が必要とされる。脱離的な反応ではPH<sub>3</sub>の解離に13.3kcal/molのエネルギー不安定化が、その後のB-B結合の切断に8.3kcal/molの活性障壁が必要とされる。双方とも同程度の活性障壁が必要とされるが、ジボランのOHへの接近は18.6kcal/molものエネルギー不安定化を引き起こすことから、会合的な反応で進行する方が有利である。PdCl(Ph)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とジボランの反応を次に検討し、構造変化をFig. 4.3に示した。OH配位子の場合と大きな相違がいくつか見られる。一つはCl配位子はボリル基とほとんど相互作用をしていない。従って、前駆錯体の安定性が小さい。また、遷移状態でもClとボリルの距離が3.44Åも離れていて、OH錯体の場合のような安定化は起きていない。この結果、B-B結合を切断する遷移状態はPd(II)への酸化的付加のような形になり、活性障壁も22.2kcal/molと非常に高い。解離的反応の場合も同様に活性障壁は29.4kcal/molもの値になる。この高い活性障壁の理由は、やはり、Cl配位子とボリルの相互作用が無いためである。この触媒的有機合成反応の最終段階はボリルとフェニルの還元脱離であるが、この過程は中心金属がPdであり、ごくわずかの活性障壁(1.8kcal/mol)で進行する。従って、律速過程はトランスメタル化である。

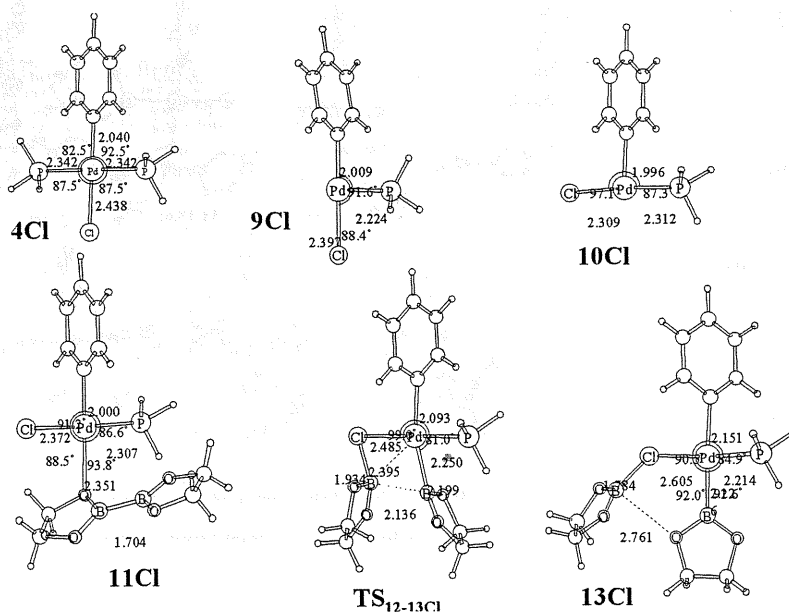


Fig. 4.2 Geometry changes in the transmetalation of the PdCl(Ph)(PH<sub>3</sub>)(B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>)

次の疑問として、なぜ、OH配位子はトランスメタル化が容易で、Cl配位子は困難なのだろう。この点は結合エネルギーを見ると理解できる。X-Bpinの結合エネルギーはX=F(163) > OH(147)

> Cl (120) > I (92)の順に小さくなる (カッコ内は結合エネルギー (kcal/mol))。従って、ClやIがPd中心に配位していてもトランスメタル化は困難であるが、OHやFが配位していると、X-Bpinが安定になり、トランスメタル化が容易に進行する。以上、ボリルと強い結合を形成出来る電気陰性度の大きな配位子がトランスメタル化に有利であることが明らかとなった。

## 2. 2. 6. $M_2(\text{SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$ (M = Rh, Pd, or Pt)の構造と結合性

$M_2(\text{SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$ の組成で表される2核Rh(0), Pd(0), Pt(0)錯体は、架橋部分がシリレンなのかジシレンなのか、2通りの理解が可能であり、構造と結合性とd電子のエネルギーとの関連から興味を持たれる。これらの錯体の構造を求め、結合性を検討したところ、Pdではジシレン架橋構造、Rh, Ptではシリレン架橋構造であることが示された。さらにFig. 5.1に示すようにRh錯体で2電子還元することにより、シリレン架橋構造からジシレン架橋構造になることが明らかとなった。エネルギー変化は比較的小さく、約60kcal/molの吸熱であった(CCSD(T)計算)。また、極性溶媒中では約20kcal/molの発熱となることが、PCM計算から示された。即ち、溶媒により、この変換を制御出来る可能性が高い。Pd, Pt錯体では2電子酸化によりシリレン架橋構造になるが、この場合は、非常に大きな吸熱であった(約320kcal/mol; CCSD(T))。しかし、対イオンを生成する場合は安定化が起こる。例えば、 $\text{Cl}_2$ による酸化ではPdでは約30kcal/mol, Ptでは20kcal/molの安定化が示された。従って、Rh錯体では電気化学的にジシレン-シリレン架橋構造間の構造変化が、またPd, Pt錯体では試薬還元でこの種の変換が可能であることが予測される。

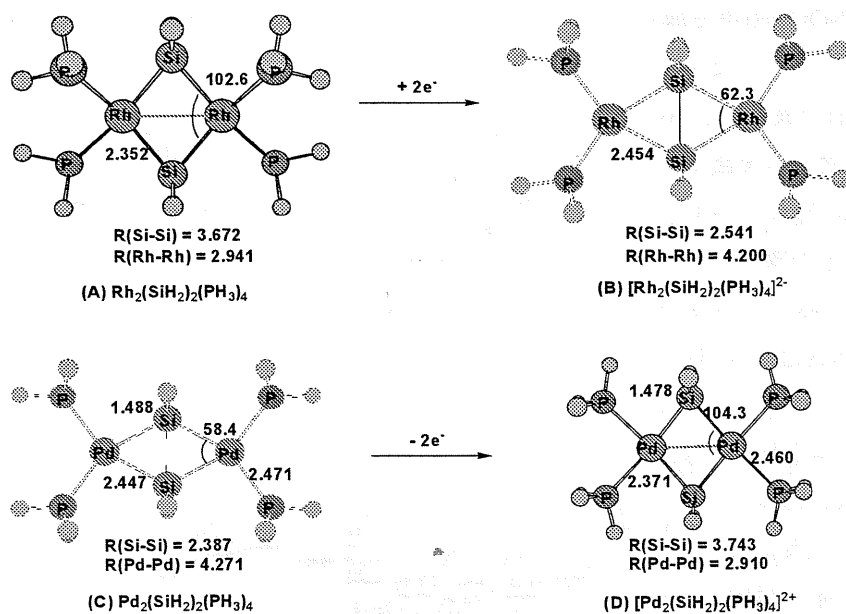


Fig. 5.1 Two-electron reduction of  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$  and two-electron oxidation of  $\text{Pd}_2(\mu\text{-SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$

## 2. 2. 7 ルテニウム(II)錯体による二酸化炭素の水素化反応の理論的研究: 反応機構の再検討と水分子の関与

以前、著者の一人は  $\text{cis-Ru(H}_2\text{)(PH}_3\text{)}_3$  による  $\text{CO}_2$  の水素化反応の理論的研究を行い、反応が Ru-H 結合への  $\text{CO}_2$  の挿入反応、 $\eta^1\text{-OCOH}$  の異性化、 $\text{H}_2$  の配位とメタセシスにより進行することを明らかにした。しかし、律速過程が  $\text{CO}_2$  挿入過程であり、「反応は水素分圧の増大により促進される」と言う実験的報告と consistent ではない。また、微量の水分子の存在により反応速度が著しく増加すると言う実験事実の理由も明らかにされていない。本研究では実在触媒、 $\text{cis-Ru(H}_2\text{)(PMe}_3\text{)}_3$  を採用し、理論的研究を行った。水が存在しない場合、以前の理論計算と同じように Ru-H 結合への  $\text{CO}_2$  の挿入反応 (Fig. 6.1 参照)、 $\eta^1\text{-OCOH}$  の異性化、 $\text{H}_2$  の配位とメタセシスにより進行すること、Fig. 6.2 に示すように律速過程は  $\text{CO}_2$  の挿入反応過程であることを明らかにした。しかし、 $\text{CO}_2$  の挿入反応は吸熱的であり、この過程で生成した  $\text{cis-Ru(H)(}\eta^1\text{-OCOH)(PMe}_3\text{)}_3$  への  $\text{H}_2$  の配位が起きないと逆反応が進行してしまい、触媒反応は進行しない。従って、 $\text{CO}_2$  挿入が律速であるが、触媒反応は  $\text{H}_2$  に依存することが示された。

水分子が存在する場合、水分子が Ru 中心に配位し、 $\text{CO}_2$  の直接配位を抑制し、 $\text{CO}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と

H(hydride)配位子と弱く相互作用した付加体を生成した後、H 配位子の救核攻撃が進行し、 $\text{Ru}(\eta^1\text{-OCOH})$  が生成する。この後は  $\text{Ru}(\eta^1\text{-OCOH})$  の異性化、 $\text{H}_2$  の配位、メタセシスを経て反応が完結する。Fig.2 に示すように、H 配位子の救核攻撃は  $\text{CO}_2$  の挿入反応よりも容易に進行し、律速過程は  $\text{H}_2$  とのメタセシスとなる。この結果、反応は促進される。以上のように、Ru 錯体による  $\text{CO}_2$  の水素化反応の反応機構の解明に成功した。

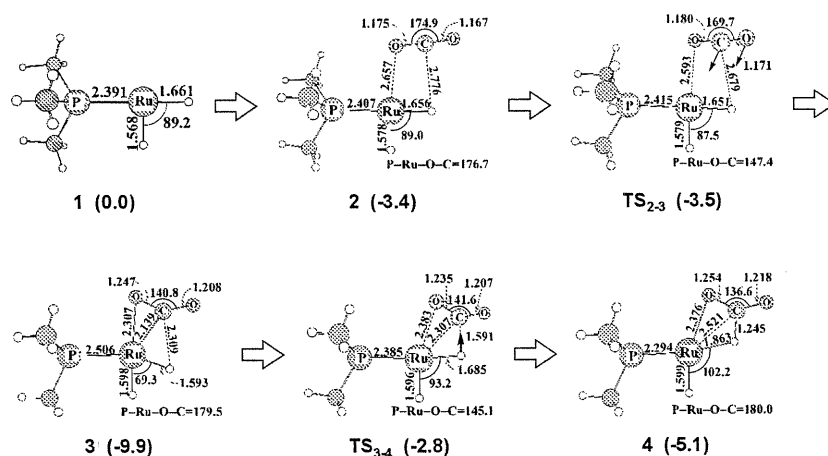


Fig. 6.1. Geometry changes in  $\text{CO}_2$  insertion into the Ru-H bond

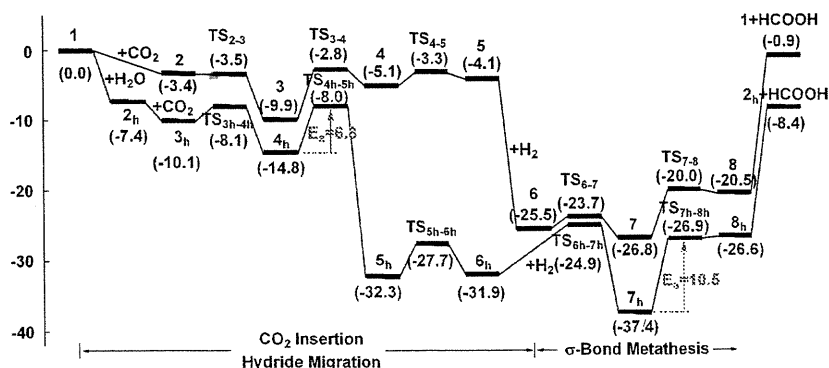


Fig. 6.2 Energy Changes along  $\text{CO}_2$  hydrogenation

## 2. 2. 8 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の遷移金属錯体の構造と安定性に関する理論的研究

Si-Si 三重結合を持つアセチレン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は容易に 2H-架橋型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に異性化してしまい単離は困難であることは実験的にも理論的にも知られている。またビニリデン型の Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> も不安定で単離されてはいない。我々は遷移金属錯体に配位させることでアセチレン型およびビニリデン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の安定化が期待されると考え、理論的検討を行った。遷移金属錯体としては Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RhCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> などを取り上げた。最適構造の 1 部を Fig. 7.1 に示したが、いずれの Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 異性体も Pt(0), Rh(I) と錯体を形成する。興味深いことに、Pt(0) 錯体ではアセチレン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は 2H-架橋型よりも不安定であるが、free のアセチレン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> と 2H-架橋型とのエネルギー差に比べれば、はるかにエネルギー差は小さい。また、Rh(I) 錯体ではビニリデン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が最も安定であ

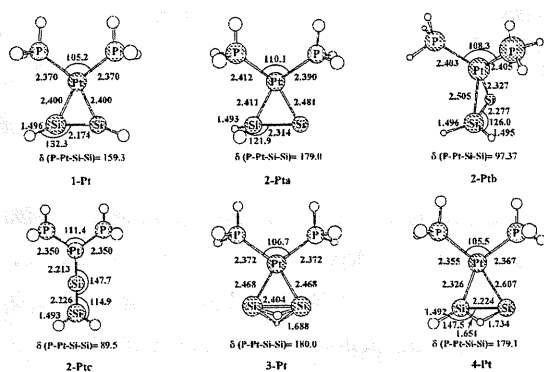


Fig. 7.1 Optimized geometries of Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

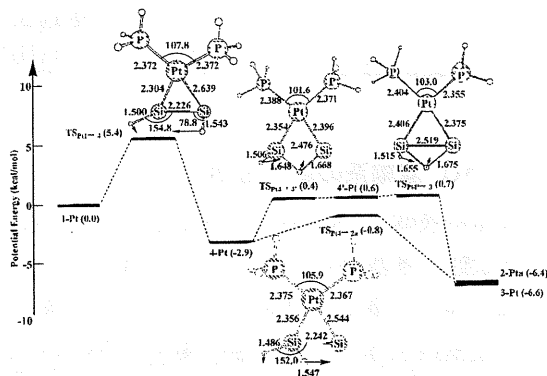


Fig. 7.2 Isomerization of Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

った。異性化過程も検討したが、アセチレン型や 1H-架橋型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> からは容易にビニリデン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の Rh(I) 錯体へと異性化する。Pt(0) 錯体でもビニリデン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は最も安定な 2H-架橋型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の錯体と同程度の安定性であった。以上の結果から、これらの金属錯体を利用するとビニリデン型 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が単離可能なことが理論的に示された。

## 2. 2. 9 コラニュレン、スマネン、C<sub>60</sub>の白金(0)錯体の理論的研究

コラニュレン、スマネン、C<sub>60</sub> の Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> との錯体の構造と結合エネルギーを検討した。構造は DFT(B3LYP)法で最適化した。結合エネルギー(BE)は DFT, MP2-MP4(SDQ)法で求めた。コラニュレン、スマネンの金属錯体では、DFT 法は BE を非常に過小評価していること、MP2-MP4(SDQ)法でははるかに大きな BE が得られている。Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>60</sub>)の BE を検討したが、同様に、B3LYP 法では BE が過小評価され、MP2 法では約 40kcal/mol の BE が得られた。しかし、MP2 法ではまだ、収束しておらず、MP4(SDQ)法で求める必要があるが、split-valence+polarization 基底で MP4(SDQ)計算を行うことは出来ない。そこで ONIOM 法(MP4(SDQ):UFF)および (MP4(SDQ):B3LYP)法で BE を求めた。表 8.1 に示すように、BE は約 37kcal/mol と計算され、DFT(B3LYP)法の 2 倍以上の値となった。ONIOM の high level と low level の組み合わせは何通りか検討し、金属錯体の HOMO に大きな寄与をする炭素を切断しない場合に良い結果が得られることを確認している。

Table 8.1. Binding energies (kcal/mol) of Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>), Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>), and Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>60</sub>)

(A) Pt(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> )					
	DFT	MP2	MP3	MP4(DQ)	MP4(SDQ)
	5.8	36.6	16.0	22.9	24.9
(B) Pt(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> ) B1-B4 は配位位置					
B1	-2.6	36.5	12.0	23.0	26.1
B2	-5.1	33.7	8.0	18.6	23.2
B4	-0.2	31.7	10.5	17.9	20.6
(C) Pt(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>60</sub> )					
	ONIOM(cut 2: MP4(SDQ)/BS-3→BS-5:UFF) <sup>a)</sup>	44.8			
	ONIOM(cut 2: MP4(SDQ)/BS-3→BS-5:B3LYP)	44.5			
	DFT(B3LYP)/BS-5	14.9			
	DFT(BPW91)/BS-5	19.7			

## 2. 2. 10 凝縮系の量子化学

固体や液体など凝縮系にある分子では、量子状態の決定に関与する粒子が極めて数多く、近接した状態が多数存在することや、温度効果によって分子の相対位置や配向が刻一刻と変化して、それに伴って量子状態間の相互作用も多様な変化を見せる。こうした複雑な状態を理解するためには凝縮系全体の電子状態に関する情報が必要であり、Car-Parrinello(CP)法はそれを実現する手法である。しかしながら、CP法の最大の問題点はその計算時間にある。特に凝縮系に関する詳細な議論を行うためには原子配置に対する統計平均が必要であるが、各ステップ当りの計算量が莫大であるために、現実には十分な統計集団を作ることは難しい。そこで、量子力学系を適切にマッピングしたモデル系を構築し、このモデルを用いたシミュレーション計算を行うことで十分な統計平均を保証する試みが提案されている(PIM, AIM, CIM)。本研究では、典型的なMX<sub>2</sub>型分子であるMgCl<sub>2</sub>の溶融塩についてCP計算を行い、PIM型ポテンシャルの作成を試みた。またCP計算から、イオン近傍の電子(ワニエ関数中心)の動径分布関数を計算した。これらの結果から、凝縮相におけるClおよびMgは形式的電荷からずれた状態になっているものが無視できない程度の確率で存在していると考えられることが分かった。

## 2. 2. 11 レニウムの二核錯体の電子構造の理論的研究

レニウムの二核錯体は様々な構造をとることが知られている。例えば、[Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>は2つのRe原子が直接結合した構造をとり、[Re<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>、[Re<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[Re<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>はCl配位子によってRe原子が架橋される。架橋の形態にも違いがあり、前者の2つは面共有構造、残りの1つは辺共有構造である。本研究では、これらの錯体に関する電子状態計算を行い、構造とRe-Re間結合及び電子状態の関連を明らかにした。電子状態計算ではMRMP2法とMCQDPT法を用いて、錯体の構造にはX線解析の結果を使用した。[Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>の基底状態<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>には強いσ、π結合と弱いδ結合が存在する。[Re<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>の基底状態<sup>1</sup>A<sub>1</sub>'には強いσ結合と弱いδ結合が存在する。一方、[Re<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>の<sup>7</sup>B<sub>1u</sub>状態にはσ、π、δのいずれの結合も存在せず、<sup>7</sup>B<sub>1u</sub>、<sup>5</sup>A<sub>g</sub>、<sup>3</sup>B<sub>1u</sub>、<sup>1</sup>A<sub>g</sub>の4つの電子状態間にエネルギーの差がほとんど現れない。この結果は常磁性を示すという実験結果と一致する。

## 2. 3 今後の展望

以上述べてきたように、複合電子系の構造、電子状態、反応について、理論的研究を行い、多くの成果を上げてきた。

今後、理論化学分野で重要になるのは、リアル系に対して高精度電子状態計算を可能とする方法、アルゴリズムの開発、統計力学を電子状態計算に組み込み平均構造の電子状態、反応性を明らかにする方法の開発であろう。

前者については、ONIOMなどのQM/MM的手法が有効であろうと考えられる。しかし、欠点は含まれており、例えば、ONIOM法ではQM計算に周辺の電子的効果が含まれて居ない。この点は、本研究室でも解決するためのアプローチを開始している。また、大きな系に対して、現在有効な電子状態計算は密度汎関数理論と2<sup>nd</sup> order Moller-Plesset (MP2)法である。しかし、複合電子系などにおいては、上で述べたようにDFT法が常に有効ではない。特に、配位安定化エネルギーが過小評価される傾向がある。同時にMP2法も不十分で、MP4(SDQ)あるいはMP4(SDTQ)法、理想的にはCCSD(T)法が必要とされる。これらの方法の高速化が不可欠である。

後者についてはQM/MM-MD計算、QM/MM-MC計算が主要な方法として使用されているが、反応過程を追跡すること、特に、遷移状態を越える反応について、有力、かつ、エレガントな方法は未だ提案されていない。

複雑な置換基を有する複合電子系に対して、電子状態理論による構造最適化は意味が無くなる場合がある。このような場合は、置換基の熱的平均位置、あるいは平均的な立体反発を考慮する構造最適化が不可欠であろう。そのような意味の有効立体反発ポテンシャルの開発も必要と思われる。

今回は、固体表面、金属表面の化学に対するアプローチは含まれて居ないが、それらに対しても、大規模高精度電子状態計算のアプローチが求められている。クラスターモデルにしても周期境界条件を課した電子状態計算にしても、縁に位置する原子と内部に位置する原子の電子状態を同じにするようなポテンシャルを含めれば、これまで以上に精度良い電子状態計算が可能となる。

これらは今後数年間に達成されると考えているが、それらの方法により、リアル系複合電子分子のより高精度理論計算が可能となり、理論化学がこれまで以上に大きな力を発揮する時代が来ると確信している。



### 3. 発表論文リスト

#### 3. 1. 原著論文

##### 3. 1. 1 複合電子系の理論研究

1. Theoretical Study of C-H  $\sigma$ -Bond Activation and Related Reaction  
Shigeyoshi Sakaki, Bull. Korean Chem. Soc., **24**, 829–831 (2003).
2. Electronic Structures of unoccupied states in lithium phthalocyanine thin films of different polymorphs studied by IPES  
Naoki Sato, Hiroyuki Yoshida, Kiyohiko Tsutsumi, Michinori Sumimoto, Hitoshi Fujimoto, and Shigeyoshi Sakaki, Appl. Surf. Sci., **212–213**, 438–440 (2003).
3. Iridium-Catalyzed Borylation of Benzene with Diboron. Theoretical Elucidation of Catalytic Cycle Including Unusual Iridium(V) Intermediates  
Hitoshi Tamura, Hideki Yamazaki, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, J. Am. Chem. Soc., **125**, 16114–16126 (2003).
4. Comparison of Electronic Structure Theories for Solvated Molecule: RISM-SCF versus PCM  
Hirofumi Sato and Shigeyoshi Sakaki, J. Phys. Chem. A, **108**, 1629–1634 (2004).
5. Distortion of Electronic Structure in Solvated Molecules: Tautomeric Equilibrium of 2-Pyridone and 2-Hydroxupridine in Water Studies by the RISM-SCF Method  
Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki. J. Phys. Chem. A, **108**, 2097–2102 (2004).
6. Theoretical Study of  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Reaction Mechanism Including New  $\sigma$ -Bond Activation  
Shigeyoshi Sakaki, Tatsunori Takayama, Michinori Sumimoto, and Manabu Sugimoto, J. Am. Chem. Soc., **126**, 3332–3348 (2004).
7. Theoretical Study of Trans-metallation Process in Palladium-Catalyzed Borylation of Iodobenzene with Diboron,  
Michinori Sumimoto, Naoki Iwane, Tomohiko Takahama, and Shigeyoshi Sakaki,

J. Am. Chem. Soc., **126**, 10457–10471 (2004).

8. Bis( $\mu$ -silylene)-bridged Dinuclear Rhodium(0) Complex and Its Palladium(0) and Platinum(0) Analogues. Theoretical Study of Their Electronic Structure, Bonding Nature, and Interconversion between  $\mu$ -Disilene-Bridged Form and Bis( $\mu$ -silylene)-Bridged Form  
Shingo Nakajima, Daisuke Yokogawa, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **23**, 4672–4681 (2004).
9. Theoretical Study of  $\text{Cp}_2\text{Zr-}$ ,  $(\text{MeO})_2\text{Zr-}$ , and  $\text{M}(\text{PH}_3)$ -Mediated Coupling Reactions of Acetylenes ( $\text{M} = \text{Ni, Pt}$ ), Significant Differences between Early- and Late-Transition-Metal Complexes  
Tomonari Imabayashi, Yusuke Fujiwara, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **24**, 2129–2140 (2005).
10. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects  
Yu-ya Ohnishi, Tadashi Matsunaga, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4021–4032 (2005).
11. Stabilization of Vinylidene-type and Acetylene-type  $\text{Si}_2\text{H}_2$  Species by Coordination with Rhodium(I) and Platinum(0) Complexes. Theoretical Proposals  
Yuki Kuramoto, Noriyuki Sawai, Yusuke Fujiwara, Michinori Sumimoto, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **24**, 3655–3663 (2005).
12. Theoretical Study of Silyl-Bridged Dinuclear Palladium(I) and Platinum(I) Complexes,  $\text{M}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-H}\cdots\text{SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd or Pt}$ ). New Insight into the Bonding Nature  
Shingo Nakajima, Michinori Sumimoto, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, and Kotaro Osakada, *Organometallics*, **24**, 4029–4038 (2005).
13. Theoretical Study of  $\text{M}(\text{PH}_3)_2$  Complexes of  $\text{C}_{60}$ , Corannulene ( $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ ), and Sumanene ( $\text{C}_{21}\text{H}_{12}$ ) ( $\text{M} = \text{Pd or Pt}$ ). Unexpectedly Large Binding Energy of  $\text{M}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$   
Yuu Kameno, A. Ikeda, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki,

J. Phys. Chem. A, **109**, 8055–8063 (2005).

14. A new method to reconstruct three-dimensional spatial distribution function from radial distribution function in salvation structure.  
Daisuke Yokogawa, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakak, J. Chem. Phys., **123**, 211102(1-5) (2005).

### 3. 1. 2 複合電子系の実験的研究—理論的解析を目指して

1. Synthesis of methylviologen-pendent iron porphyrins as functional model of reduction enzyme and its application to six electron reduction of nitrobenzene to aniline  
Hiroaki Koga, Taisuke Hamada, and Shigeyoshi Sakaki, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1153–1160 (2003).
2. Application of metalloporphyrins and methylviologen-pendant iron porphyrin to reduction of diphenylsulfoxide  
Hiroaki Koga, Takeyuki Arai, Taisuke Hamada, Shigeyoshi Sakaki, J. Mol. Cat. A, **200**, 223–228 (2003).

### 3. 2 総説・著書

1. 有機金属反応剤ハンドブック (玉尾皓平編, 化学同人, 2003.)  
遷移金属化学の特徴 (pp 11-23)  
榊 茂好
2. Chiral Photochemistry (ed. by Y. Inoue, Marcel Dekker, Inc. 2004.)  
Chapter 7. Chiral Photochemistry with Transition-metal Complexes  
Shigeyoshi Sakaki and Taisuke Hamada

3. 日本化学会編 第5版 実験化学講座 12「計算化学」(日本化学会, 丸善, 2004.)
  2. 量子化学計算, 2.3. 量子化学計算の応用, 2.3.2. 有機金属反応 (pp181-192)  
榊 茂好
4. Theoretical Studies of C-H  $\sigma$ -Bond Activation and Related Reactions by Transition-metal Complexes  
Shigeyoshi Sakaki, in Topics Organomet. Chemistry, **12**, 31-78 (2005).
5. ヒドロシリル化反応の反応機構の理論的研究  
榊 茂好, 隅本 倫徳, ケイ素化学協会誌, **20**, 4-9 (2004).
6. 錯体触媒反応の理解と展開—理論的研究からの未来型錯体触媒へのアプローチ  
榊 茂好, 触媒, **47**, 556-562 (2005).

### 3. 3 学会発表

2003 年度

国際学会 招待講演

1. C-H  $\sigma$ -Bond Activation and Related Reaction by Transition Metal Complexes: Theoretical Study (Invited)  
Shigeyoshi Sakaki, 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry, January 12-15 (2003), Pohang, Korea.
2. Theoretical Study of Complicated Reactions: From Detailed Calculations to Essence (Plenary)  
Shigeyoshi Sakaki, Gratama Workshop 2003, May 12-15 (2003), Utrecht, Netherlands.

国際学会

1. Unusual Reaction of  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)$  with  $\text{SiH}_4$  and Its Participation to Catalytic Reaction Mechanism  
Shigeyoshi Sakaki, Tatsunori Takayama, Manabu Sugimoto, and Hirofumi Sato, XIth International Congress of Quantum Chemistry, July 20-26 (2003), Univ. of Bonn, Germany.
2. Unusual Ir(V) Complex and Its Participation to C-H  $\sigma$ -Bond Activation of Benzene  
Hitoshi Tamura, Hideki Yamazaki, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, XIth International Congress of Quantum Chemistry, July 20-26 (2003), Univ. of Bonn, Germany.
3. Ab initio Theoretical Study of Chemical Reaction in Solution: RISM-SCF/MCSCF Approach  
Hirofumi Sato and Shigeyoshi Sakaki, XIth International Congress of Quantum Chemistry, July 20-26 (2003), Univ. of Bonn, Germany.
4. Theoretical Understanding of  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Catalyzed Polymerization of Ethylene in Mesoporous Silica  
Yasuhiro Murakami, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, The 15th International

Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, July 28–August 1 (2003), Kyoto, Japan.

5. Correlation between polymorphism and electronic properties of lithium phthalocyanine studied on the basis of electronic structures observed for the unoccupied states  
Naoki Sato, Kiyohiko Tsutsumi, Hiroyuki Yoshida, Michinori Sumimoto, Hitoshi Fujimoto, and Shigeyoshi Sakaki, European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena 2003 (ECOER'03), September 22–26 (2003), Wye, U.K.
6. Polymorphism and electronic structures of unoccupied states in lithium phthalocyanine thin films studied using inverse photoemission spectroscopy  
Naoki Sato, Kiyohiko Tsutsumi, Hiroyuki Yoshida, Hitoshi Fujimoto, Michinori Sumimoto, and Shigeyoshi Sakaki, The 2nd Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-II), October 21–25 (2003), Hayama, Japan.

#### 国内学会

第7回理論化学討論会, 2003年5月13-15日, 岡崎

1.1. 溶液内分子のエネルギー分配法

佐藤 啓文, 榊 茂好

1.2. ルテニウム錯体の水和: 構造とエネルギーの理論的研究

河本 一平, 佐藤 啓文, 榊 茂好

1.3. シリルおよびゲルミル架橋錯体の構造と結合性の理論的研究

中島 晋吾, 佐藤 啓文, 榊 茂好

分子構造総合討論会 2003, 2003年9月24-27日, 京都

2.1. シリル架橋二核錯体及び類似錯体の構造と結合性に関する理論的研究

中島 晋吾, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

2.2. シランが架橋した複核遷移金属錯体の動的な挙動と電子状態に関する理論的研究

隅本 倫徳, 武蔵 泰雄, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 2.3. シスプラチン錯体およびそのアコ錯体における溶媒効果  
小野 紘平, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 2.4. 溶液内化学反応における分子論と連続体理論の比較  
佐藤 啓文, 榊 茂好
- 2.5. 局在化軌道を用いた電子相関理論の開発と応用  
中尾 嘉秀, 榊 茂好, 平尾 公彦
- 2.6. PbPc および SnPc の電子構造と励起エネルギーに関する理論的研究  
隅本 倫徳, 榊 茂好, 藤本 斉
- 2.7. アセチレン類似ケイ素およびゲルマニウム化学種と遷移金属錯体の相互作用に関する理論的研究  
蔵本 有紀, 澤井 則行, 藤原 雄介, 隅本 倫徳, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

第 50 会有機金属化学討論会, 2003 年 9 月 28-30 日, 大阪

- 3.1. イリジウム触媒を用いたジボロンによるベンゼンの直接ホウ素化反応の理論的研究  
田村 仁志, 山崎 秀樹, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 3.2. ジルコニウムによるアルキンカップリング反応の理論的研究  
藤原 雄介, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 3.3. ケイ素およびゲルマニウムのアセチレン類似化学種の遷移金属錯体に関する理論的研究  
藤原 雄介, 蔵本 有紀, 澤井 則行, 隅本 倫徳, 佐藤 啓文, 榊 茂好

第 8 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2003 年 10 月 17-18 日, 京都

- 4.1.  $\text{Si}_2\text{H}_2$  化学種と遷移金属錯体の相互作用に関する理論的研究  
澤井 則行, 藤原 雄介, 蔵本 有紀, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

日本化学会第 84 春季何回

- 5.1. 炭酸脱水酵素(HCAII)の反応機構に関する理論的研究

- 北田 哲也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.2. 金属-金属間結合に関する理論的研究  
齋藤 健, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.3. 溶媒効果を取り込んだ Creutz-Taube 錯体の理論的研究  
横川 大輔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.4. フラーレン、エチレン、コラヌレン、スマネンの遷移金属錯体に関する理論的研究  
亀野 優, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.5. チタン(II)錯体によるアセチレンと二酸化炭素のカップリング反応に関する理論的研究  
今林 知柔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.6. ルテニウム錯体による二酸化炭素からギ酸への水素化反応-水の促進効果に関する理論的研究  
大西 裕也, 榊 茂好, 佐藤 啓文, 中尾 嘉秀
- 5.7. ロジウム錯体触媒によるアルキンのヒドロホウ素化反応における触媒活性種の理論的研究  
蔵本 有紀・中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.8. ケイ素架橋2核ロジウム錯体の動的挙動と電子状態に関する理論的研究  
隅本 倫徳, 武蔵 泰雄, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好, 小坂田耕太郎

2004 年度

国際学会

1. A Comparison of Electronic Structure Theories for Solvated Molecule: RISM-SCF versus PCM

Hirofumi Sato and Shigeyoshi Sakaki, 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, May 12-15 (2004), Okazaki, Japan.



2. Electronic Structure and Flexible Geometry of Silylene-Bridged Dinuclear Rhodium Complexes. A Theoretical Study  
Michinori Sumimoto, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, May 12–15 (2004), Okazaki, Japan.
3. Ru-Catalyzed hydrogenation of carbon dioxide. Theoretical Study of reaction mechanism  
Shigeyoshi Sakaki, Yuya Ohnishi, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, 36th International Conference on Coordination Chemistry (36th ICC), July 18–23 (2004), Merida, Mexico.
4. Control of Electronic Structure of Creutz-Taube type Mixed Valence Complexes. Theoretical Study  
Shigeyoshi Sakaki, Daisuke Yokogawa, Yoshihide Nakao, and Hirofumi Sato, 36th International Conference on Coordination Chemistry (36th ICC), July 18–23 (2004), Merida, Mexico.
5. PCM versus RISM-SCF: Electronic Structure of Solvated Molecule  
Hirofumi Sato and Sakaki Shigeyoshi, U-theochem, OC1, August 1–4 (2004), Lucca, Italy.
6. Direct observation of electronic structure of unoccupied states in metal phthalocyanine thin films  
Naoki Sato, Hiroyuki Yoshida and Kiyohiko Tsutsumi, Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-3), July 11–16 (2004), New Orleans, U.S.A.
7. Theoretical Study of Catalytic Reactions by  $Cp_2Zr$  Species. Significant Differences from Late Transition Metal Complexes. (Invited)  
Shigeyoshi Sakaki, Seventh Congress of the World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC), January 17–21 (2005), Cape Town, Republic of South Africa.
8. Ru-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of New Reaction Mechanism Including Hydride Transfer from the Ru

center to Carbon Dioxide

Yu-ya Ohnishi, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, Seventh Congress of the World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC), January 17-21 (2005), Cape Town, Republic of South Africa.

国内学会 特別講演

1. 錯体触媒反応の理論的研究 - 遷移状態構造に注目して -

榊 茂好, 第94回触媒討論会 A, 3E17, 2004年9月27-30日, 仙台

国内学会

第8回理論化学討論会, 2004年6月7-9日, 広島

1.1. シリル架橋およびシリレン架橋二核ロジウム錯体の構造多様性に関する理論的研究

隅本 倫徳, 武蔵 泰雄, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

1.2. ルテニウム(II)ヒドリド錯体からCO<sub>2</sub>へのヒドリド移動反応過程に関する理論的研究

大西 裕也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

1.3. 前周期遷移金属錯体によるアセチレンと二酸化炭素のカップリング反応に関する理論的研究

今林 知柔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

1.4. Creutz-Taube型錯体の電子状態と溶媒和に関する理論的研究

横川 大輔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

1.5. 局在化軌道を用いた電子相関理論の開発と応用

中尾 嘉秀, 榊 茂好

第54回錯体化学討論会, 2004年9月23-25日, 熊本

2.1. Creutz-Taube型錯体の電子状態の局在性に関する理論的研究

横川 大輔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

2.2. ロジウム(I)ビニリデン錯体の構造とカップリング反応に関する理論的研究

蔵本 有紀, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

2.3. ルテニウム(II)ヒドリド錯体による二酸化炭素の水素化反応に関する理論的研究

大西 裕也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

2.4. レニウム二核オキソ架橋錯体の電子状態に関する理論的研究

中尾 嘉秀, 齋藤 健, 佐藤 啓文, 榊 茂好

分子構造総合討論会 2004, 2004年9月27-30日, 広島

3.1. 局在化軌道を用いた効率的な電子相関理論の開発と応用

中尾 嘉秀, 榊 茂好

3.2. 遷移金属錯体上の水素移動反応の電子的過程

大西 裕也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

3.3. 金属間直接結合を持つ二核錯体と架橋二核錯体の構造と電子状態

齋藤 健, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

3.4. Creutz-Taube 型錯体における電子の局在性に関する理論的研究

横川 大輔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

3.5. シリル架橋二核ロジウム錯体の配位子と置換基による構造制御に関する理論的研究

隅本 倫徳, 武蔵 泰雄, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好, 小坂田 耕太郎

3.6. フラーレン、カーボンナノチューブ等の遷移金属錯体に関する理論的研究

亀野 優, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

3.7. 炭酸脱水酵素(CAII)の反応機構に関する理論的研究

北田 哲也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

第51回有機金属化学討論会, 2004年10月22-23日, 東京

4.1. 前周期遷移金属錯体によるアセチレンと二酸化炭素のカップリング反応に関する理論的研究

今林 知柔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 4.2. ルテニウム(II)錯体による二酸化炭素の水素化反応の反応機構に関する理論的研究

榊 茂好, 大西 裕也, 松永 忠志, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文

日本化学会第 85 春季年会, 2005 年 3 月 26-29 日, 神奈川

- 5.1. 三核ルテニウムイミド錯体の電子状態と水素化分解反応の理論的研究

中島 裕美子, 隅本 倫徳, 鈴木 寛治, 榊 茂好

- 5.2. イリジウムおよびロジウム錯体による O-H 結合活性化に関する理論的研究

楠本 公城, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 5.3. パラジウム触媒による有機ケイ素化合物の交差カップリング反応に関する理論的研究

杉山 昭博, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 5.4. Stille 反応の反応機構に関する理論的研究

清水 孝保, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 5.5.  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$  及び  $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$  による  $\pi$  共役系分子の C-H 結合活性化に関する理論的研究

堀部 敏弘, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 5.6. レニウム二核錯体の構造と金属-金属間相互作用に関する理論的研究 — 金属間直接結合を持つ構造と架橋配位子を持つ構造 —

齋藤 健, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

- 5.7. キサンチンオキシダーゼモデルの酸化触媒反応に関する理論的研究

天野 達夫, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

2005 年度

国際学会 招待講演

1. Theoretical Inspect into Catalysis of Transition Metal Complexes (Invited)  
Shigeyoshi Sakaki, The 1'st NAREGI International Nanoscience Conference, June 14-18 (2005), Nara, Japan.

2. Catalyses of Transition-Metal Complexes. From Theoretical Calculations to Essence (Invited)  
Shigeyoshi Sakaki, The International Symposium on Dynamic Complexes (ISDC 2005) October 24-25 (2005), Sendai, Japan

#### 国際学会

1. Theoretical Study of Ru-Catalyzed Hydrogenation of CO<sub>2</sub>. Significant Changes of Reaction by Weak Interaction of Water  
Yu-ya Ohnishi, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, May 2-6 (2005), Bangkok, Thailand.
2. A local MP2 method with localized orbitals: A parallelized efficient electron correlation method  
Yoshihide Nakao
3. Ru-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide. Theoretical study of reaction mechanism,  
Shigeyoshi Sakaki, Pacificchem2005, December 15-20 (2005), Hawaii, U.S.A.

The 1st Naregi International Nanoscience Conference June 14-18 (2005), Nara, Japan

- 4.1. Theoretical Study of Ru-Catalyzed Carbon Dioxide Hydrogenation  
Yu-ya Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki
- 4.2. Theoretical Study of Pd-Catalyzed C-C Bond Formation Reaction. Important Role of Hypervalency of Sn  
Takayasu Shimizu, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki
- 4.3. A Theoretical Study of Oxidation Catalysis by Xanthine Oxidase Model  
Tatsuo Amano, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki
- 4.4. Theoretical Study of Metal-Metal Bonds and Electronic Structures of Dinuclear Rhenium Complexes  
Ken Saito, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki

国内学会

第9回理論化学討論会

- 1.1. Car-Parrinello 法を用いた凝縮系の量子化学  
佐藤 啓文, P.A. Madden
- 1.2. 局在化軌道を用いた MP2 法の開発と応用  
中尾 嘉秀, 榊 茂好
- 1.3. QM/MM 法による配位子の電子的効果の評価、現実系へのアプローチ  
大西 裕也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 1.4. トランスメタル化反応におけるヘテロ元素の超原子価結合に関する理論的研究  
清水 孝保, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 1.5. Xanthine Oxidase モデルの酸化触媒反応; 実在基質の計算の重要性  
天野 達夫, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 1.6. レニウム二核錯体の金属-金属間結合に関する理論的研究  
齋藤 健, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 1.7. 硫黄架橋ルテニウム-タングステン二核錯体の構造と水素分子活性化反応に関する理論的研究  
出井 丈也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

第96回触媒討論会, 2005年9月20-23日, 熊本

- 2.1. ルテニウム(II)錯体による二酸化炭素の水素化反応の理論的研究  
大西 裕也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 2.2. Stille 反応の反応機構に関する理論的理解-クロスカップリング反応の詳細  
清水 孝保, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

第55回錯体化学討論会, 2005年9月21-23日 (2005), 新潟

- 3.1. 3,5-ジメチルピラゾラトが架橋した白金-銀六核錯体の合成と光化学的性質  
馬越 啓介, 小島 隆志, 大西 正義, 石坂 昌司, 喜多村 昇, 中尾 嘉秀, 榊 茂好

- 3.2. ピラゾラトが架橋した白金三核錯体の電子状態に関する理論的研究  
中尾 嘉秀, 榊 茂好
- 3.3. 硫黄架橋ルテニウムタングステン二核錯体における水素分子活性化反応機構に関する理論的研究  
出井 丈也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好, 大木 靖弘, 巽 和行
- 3.4. キサンチンオキシダーゼモデルの酸化触媒反応に関する理論的研究  
天野 達夫, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 3.5.  $\eta^1$ :  $\eta^2$ -アルキニル架橋タングステン-ケイ素錯体の構造と反応性  
吉田真炎・坂場裕之・甲 千寿子・甲 國信・Mausumi Ray・榊 茂好

分子構造総合討論会 2005, 2005年9月27-30日, 東京

- 4.1. ピラゾラトが架橋した白金錯体の電子状態に関する理論的研究  
中尾 嘉秀, 榊 茂好
- 4.2. 動径分布関数を用いた3次元溶媒構造の考察  
横川 大輔, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 4.3. 遷移金属錯体と有機ケイ素化合物との反応過程におけるケイ素の Hypervalency  
杉山 昭博, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 4.4. 大きな $\pi$ 共役系分子の遷移金属錯体に関する理論的研究  
池田 昌司, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好
- 4.5. ニッケル(0)錯体によるC-C結合切断反応に関する理論的研究  
大西 裕也, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

第28回溶液化学シンポジウム, 2005年11月17-19日, 京都

- 5.1. 溶液内分子の化学結合  
佐藤 啓文, 榊 茂好
- 5.2. 水溶液中での金属錯体を含む反応の理論的研究

横川 大輔, 小野 紘平, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

5.3. 動径分布関数から3次元分布関数を構築する新たな方法の開発

横川 大輔, 佐藤 啓文, 榊 茂好

日本生物物理学会 第43回年会, 11月23-25日 (2005年), 北海道

6.1. キサンチンオキシダーゼモデルの反応機構に関する理論的研究

天野 達夫, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好