

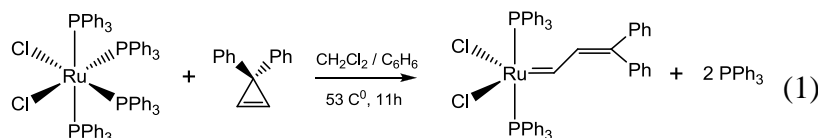
1C1b

CASVB 法による有機金属化学反応の微視的理解：C-C 結合切断反応への応用

石川 敦之（京大院工、量子化学研究協会）、谷村 雄大、中尾 嘉秀、
佐藤 啓文（京大院工）、○榎 茂好（福井謙一研セ）

sakaki.shigeyoshi.47e@st.kyoto-u.ac.jp

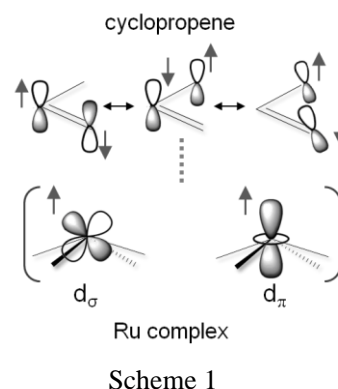
【緒言】遷移金属錯体による C-C 結合の切断は、アルカンの物質変換につながる重要な反応であるが、安定で、他と相互作用が困難なアルカンがどのように遷移金属と反応して、C-C 結合が切断されるのか、基礎科学的にも興味深い。RuCl₂(PPh₃)に配位したシクロプロペンがビニルカルベンへ変化する反応 (1 式) は、第一世代 Grubbs 触媒の合成法として広く知られており、また、この反応から様々な金属ビニルカルベン錯体が生成されることから、有機金属化学で重要である。この反応では金属に配位した C=C 部位でなく、隣接の C-C 結合が切断される。また、Ru 錯体ではこの反応は進行するが、Vaska 錯体(IrCl(CO)(PMe₃)₂)では進行しないことも興味深い。



これらの点を明らかにするため、本研究では、RuCl₂(PPh₃)及び IrCl(CO)(PMe₃)₂ によるシクロプロペンからビニルカルベンへの変換反応を理論的に検討した。この反応では Scheme 1 に示すような複雑な singlet-coupling を考える必要がある。本研究では、CASVB 法により得られた valence bond (VB) 型軌道による解析を行った。

【計算手法】基底関数は、Ru、Ir に Los-Alamos 及び Stuttgart–Dresden–Bonn の ECP と対応する基底関数を用いた。それ以外の元素には、6-31G(d)及び cc-pVDZ 基底を用いた。構造最適化計算には DFT(B3LYP)法を、生成熱・活性化エネルギーの評価には DFT(B3LYP)、MP2-MP4、CCSD(T)、CASSCF 及び CASPT2 法を用いた。VB 軌道は CASVB 法により CASSCF(6,6)軌道を変換して生成した。これらの計算には Gaussian03 と MOLCAS 6.0 を用いた。

【結果・考察】Ru、Ir 系でシクロプロペン錯体(始原系)、遷移状態、ビニルカルベン錯体(生成系)の構造に大きな差異は見られなかったが、Ru 反応系の活性化エネルギーは 30 kcal/mol 程度であるのに対し、Ir 系では 40 kcal/mol を超えており、実験結果と一致する結果が得られた。遷移状態付近の構造における結合変化を VB 軌道の形状及びそれらの overlap 積分から検討したところ、金属中心の d_σ、d_πの混成軌道とシクロプロペン部位あるいはビニルカルベン部位の σ、π 軌道との重なりを最大化することが重要であること、シクロプロペン錯体からビニルカルベン錯体へと変化する過程で、この混成も変化しなくてはならないことが明らかとなった。この混成の変化は Ru 錯体では容易に起きるが、Ir 錯体では d_σ、d_πの軌道エネルギー差がシクロプロペン錯体からビニルカルベン錯体になるに従い、大きくなることから、困難である。このため、Ir 系では Ru 系よりも反応が困難になる。この相違は Ru と Ir での d-d 軌道の分裂と d 電子数に基づくものである。言い換えると、d-d 軌道分裂と d 電子数で、この反応を理解・予測が可能である。



オキサラト架橋した多核金属錯体の磁気異方性に関する理論的研究

野口 純樹¹, 佐藤 啓文¹, ○中尾 嘉秀²¹京大院工, ²京大福セ

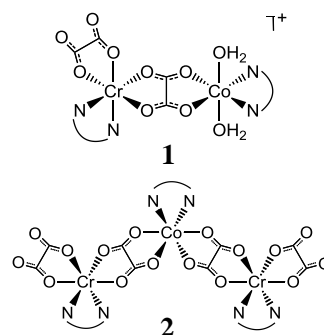
nakao @ moleng.kyoto-u.ac.jp

【緒言】

金属間に強磁性相互作用を持つ多核金属錯体は、高密度磁気記憶媒体として応用が期待されている。Scheme 1 に示したオキサラト架橋した Cr(III)-Co(II) 二核錯体(1)と Cr(III)-Co(II)-Cr(III) 三核錯体(2)はそれぞれの金属中心に $S = 3/2$ のスピンの立ち、各金属中心の局所スピン間にも相互作用がある。また、2 は低温で大きな磁気異方性が存在することが分かっている[1]。本研究では、金属間のスピン相互作用を理論計算により解明して、磁気異方性の本質を明らかにすることを目的とする。

【計算方法】

B3LYP 法で高スピン状態の構造最適化を行い、高スピン状態と低スピン状態の相対エネルギーを Broken Symmetry(BS)法で計算した。局所スピンの組み合わせから考えられる全てのスピン多重度の 1 点計算に State-averaged CASSCF 法と MCQDPT 法を用いた。基底関数は Cr, Co に Stuttgart-Dresden の ECP と基底関数を、その他の原子に cc-pVDZ を使用した。磁気異方性を明らかにするために、Spin-Orbit Coupling(SOC)ハミルトニアンに外部磁場によって誘起される項を加えて各状態の計算を行い、誘起磁場の大きさを評価した。B3LYP 計算では Gaussian 09 を、その他の計算では GAMESS を用いた。



Scheme 1. オキサラト架橋多核金属錯体

【結果と考察】

計算により得られた J 値を Table 1 に示した。1 と 2 は共に高スピン状態が最も安定で、金属間の局在スピンには非常に弱い強磁性相互作用が存在する。B3LYP 計算の結果から山口らの方法[2]で J 値を評価すると、1 では 2.18 cm^{-1} となり、実験値の 2.16 cm^{-1} と良く一致した。CASSCF 計算を用いて計算した結果は 0.25 cm^{-1} と実験値や B3LYP 法と比べて非常に小さい値となった。次に、低温部の磁気異方性を解明するために、外部磁場による項を加えた SOC 計算を行い、ボルツマン分布を用いて温度と磁化率(χ_M)を調べた。磁化率曲線は CASSCF 計算で得られた J 値では実験を再現せず、Figure 1 に示したように B3LYP 計算で得られた J 値の場合によく再現した。Figure 2 に 2 に対して x, y, z 軸方向から外部磁場をかけた場合の磁化率曲線を示した。10 K 以下の低温では金属間で強磁性相互作用したスピンの x 軸方向に向いていることが明らかとなった。

Table 1. J 値(cm^{-1})

Method	1	2
B3LYP	2.18	2.56
CASSCF	0.25	0.23
MCQDPT	0.74	
Expt. ^[1]	2.16	1.81

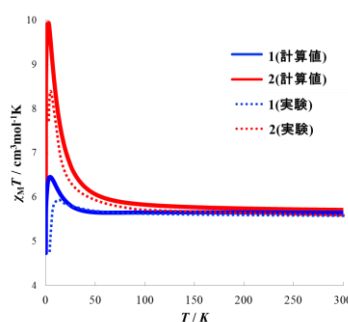


Figure 1. 温度-磁化率曲線

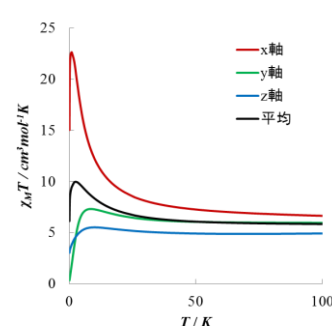


Figure 2. 2 の磁気異方性

【参考文献】

- [1] J. Vallejo, I. Castro, J. Ferrando-Soria, M. del Pino Denis-Hernandez, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz-García, J. Cano, *Inorg. Chem.*, **50**, 2073 (2011).
 [2] K. Yamaguchi, T. Tsunekawa, Y. Toyoda, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 371-376 (1988).

1C3b

キノイド型電子構造を持つジナイトレン分子の零磁場分裂テンソルの理論的研究

○杉崎研司¹・豊田和男¹・佐藤和信¹・塩見大輔¹・北川勝浩²・工位武治¹

¹阪市大院理・²阪大院基礎工

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】Figure 1 に示すジナイトレン分子 **1-6** は全てキノイド型電子構造を持ち、基底一重項であるが、熱励起三重項状態の零磁場分裂パラメータ $|D|$, $|E|$ が ESR 測定から決定されている^[1-3]。**1-6** は三重項状態において、不対電子が窒素原子の分子面内 2p 軌道に局在化している (Figure 2 左参照) にも関わらず、実験的に決定された $|D|$ 値は、ビラジカルなど電子スピンの局在化した開殻有機分子系の零磁場分裂予測にしばしば用いられる点双極子近似による計算値よりも一桁以上大きく、その電子構造に興味を持たれる。これまで大きな $|D|$ 値は π スピン分極機構により説明がされてきた^[3]が、信頼性の高い零磁場分裂テンソル (\mathbf{D} テンソル) の第一原理計算は報告されておらず、理論的な裏付けはない。今回我々は CASSCF 法を用い、**1-6** の \mathbf{D} テンソル計算を行った。

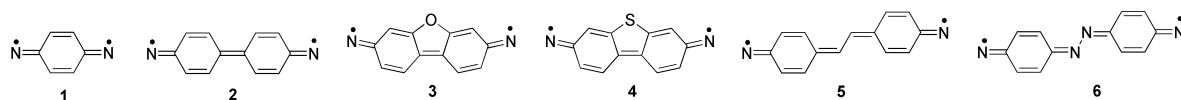


Figure 1. 計算対象とした分子

【計算条件】分子構造は、UHCTH407/6-31G*法により三重項状態について構造最適化を行った。 \mathbf{D} テンソル計算は、非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動展開において一次の項であるスピン-スピン双極子項 (\mathbf{D}^{SS} テンソル) および二次の項であるスピン軌道項 (\mathbf{D}^{SO} テンソル) について、CASSCF/cc-pVDZ 法を用いて計算を行った。CASSCF の活性空間は、**1** は (14e, 12o)、**2-6** は \mathbf{D}^{SS} 計算では (16e, 16o)、 \mathbf{D}^{SO} 計算では (14e, 14o) を用いた。**1** の \mathbf{D}^{SO} テンソルは、以前我々が提案したハイブリッド CASSCF/MRMP2 法^[4]でも計算を行った。比較のため、ROHCTH407/cc-pVDZ 法による \mathbf{D}^{SS} テンソル計算も行った。計算には、Gaussian 03 (DFT)、Dalton2011 (\mathbf{D}^{SS} tensors by CASSCF)、GAMESS-US (\mathbf{D}^{SO} tensors) プログラムを用いた。

【結果と考察】Table 1 に **1-6** の零磁場分裂パラメータ D の計算値および実験値を示す。なお、全ての分子で \mathbf{D}^{SS} テンソルと \mathbf{D}^{SO} テンソルは共軸であり、 $D^{\text{SS}} + D^{\text{SO}}$ 値と $|D(\text{Exptl.})|$ 値を直接比較できる。点双極子

近似および ROHCTH 法は $|D^{\text{SS}}|$ 値を一桁から二桁過小評価するが、CASSCF 法は $|D^{\text{SS}}|$ 値を定性的に再現している。**3** および **4** での計算値と実験値の大きなずれは、ヘテロ原子導入によるスピン軌道相互作用の増大が原因と考えられ、現在 O および S 原子のローンペアを活性空間に入れた CASSCF 法による \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を実行中である。**1** の T_1 状態の波動関数は、窒素原子の分子面内 2p 軌道が半占有となる電子配置が主であるが、主配置からの $\pi\pi^*$ 二電子励起が比較的大きな CI 係数を持っており、2 つのナイトレンサイトの π 電子が一重項ジラジカル型の電子配置をとった、Figure 2 右に示すようなナイトレン型の共鳴構造の寄与が無視できないことが明らかとなった。このナイトレン型共鳴構造では平行スピン間距離は非常に短く、大きな $|D^{\text{SS}}|$ 値を説明できる。ナイトレン型共鳴構造では全ての π 軌道は二電子占有または非占有なので、 π スピン密度には直接寄与せず、以前提案された π スピン分極機構による説明^[3]とは本質的に異なることは重要である。**2-6** についても、大きな $|D^{\text{SS}}|$ 値はナイトレン型共鳴構造の寄与により説明できる。

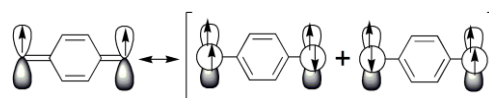


Figure 2. **1** の主な共鳴構造

【参考文献】 [1] Nimura, S. et al. *Chem. Lett.* **1996**, 125–126. [2] Nimura, S. et al. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2083–2088. [3] Minato, M.; Lahti, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2187–2195. [4] (a) Sugisaki, K. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 369–373. (b) Sugisaki, K. et al. *ChemPhysChem* **2010**, 11, 3146–3151. (c) Sugisaki, K. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6970–6980.

制約密度汎関数法による有機半導体正孔移動度の予測

水戸将平, 相川小春, 渡邊礁太郎, ○守橋健二

筑波大数理物質系化学

morihasi@chem.tsukuba.ac.jp

有機半導体の正孔移動度は、マーカスの電子移動速度式に基づいて予測されてきた。マーカス式で重要となる再配向エネルギーは、有機半導体分子のモノマー構造から推定され、電子カップリングは有機半導体ダイマー分子の1電子軌道を用いた Energy Splitting Dimer(ESD)法や Charge Transfer Integral(CTI)法から求められてきた。¹このような従来の予測手段は、計算負荷が軽いため、実用的な計算方法ではあるが、必ずしも定量的とは言えない。本論文では、正孔移動度の定量性を高めるため、制約密度汎関数(CDFT)法^{2,3}を用いて有機半導体の移動度を計算した。

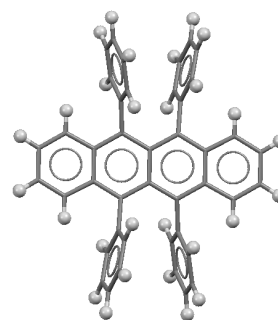


図 1 : ルブレンの分子構造

【計算方法】対象とした系は、ルブレン単結晶(図1)とテトラセン単結晶で、両結晶とも3種のホッピング経路 T1, T2, P が仮定できる。各ホッピング経路のダイマー構造を抜き出し、ダイマー CDFT 計算からマーカス速度式 k を用いて移動度を予測した。

$$k = \frac{V^2}{h} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right)$$

ダイマー CDFT 計算には B3LYP/3-21G を用いた。

【計算結果】表1に各経路のダイマー構造の CDFT 計算から得られたルブレンとテトラセンのマーカスパラメータ(再配向エネルギー λ , ドライビングフォース ΔG^0 , 電子カップリング V)と移動度 μ を示した。CDFT 計算から予測された移動度は、ほぼ実測値の範囲内にあることがわかる。ルブレンがテトラセンに比べて高い移動度を示す理由は、主にホッピング経路 P からの寄与であり、この経路でルブレンはテトラセンに比べて大きな電子カップリングを示していることがわかる。

表 1 : マーカスパラメータと移動度

単位: (kJ/mol)	ルブレン	テトラセン
λ_{T1}	14.3	100.8
V_{T1}	9.3	29.9
ΔG^0	14.5	-8.7
λ_{T2}	28.9	106.4
V_{T2}	9.3	34.9
ΔG^0	0.0	8.7
λ_P	17.6	10.5
V_P	16.7	3.1
ΔG^0_P	0.0	0.1
計算値 μ [cm ² /(Vs)]	6.28	0.42
実験値 μ [cm ² /(Vs)]	1.2-5.0 1.8-5.3 4.4-15.4	0.15 1.3 2.4

¹S.Watanabe, Y.Shimodo, K.Morihashi, Theor.Chem. Acc., 130, 807(2011).

²Q.Wu, T.VanVoorhis, J.Chem.Phys., 125, 164105 (2006).

³T.Ogawa, M.Sumita, Y.Shimodo, K.Morihashi, Chem. Phys. Lett., 511, 219(2011).

1C5b

ペロブスカイト型チタン酸化物の水素輸送機構の解明

PART II スカンジウムドーピング

○大西 拓^{1,3}, Trygve Helgaker³

¹三重大院工, ²三重大極限ナノエレセンター(Mie-CUTE)

³オスロ大学理論計算化学センター(CTCC)

taku@chem.mie-u.ac.jp, taku.onishi@kjemi.uio.no

ペロブスカイト型チタン酸化物 SrTiO_3 は、高いプロトン伝導性を示すため、固体酸化物燃料電池 (SOFC) の固体電解質材料として用いられている。これまで、イオニクスモデルと呼ばれるクラスターモデルを構築し、ハイブリッド DFT 法を用いた量子化学計算を実行することによって、プロトン伝導機構を、エネルギー及び化学結合の観点から明らかにした[1-3]。2011年の理論化学討論会では、プロトン伝導経路の詳細、酸素部位に窒素をドーピングすることによるプロトン伝導性の向上を報告した[2]。チタン部位にスカンジウム、鉄、アルミニウムなどの3価の金属をドーピングすることによって、プロトンが挿入されることが知られている。この研究では、スカンジウムに着目し、スカンジウムドーピングがプロトン伝導に与える影響を検証した[3]。計算手法にはハイブリッド DFT 法のうち BHHLYP 法、計算プログラムには GAMESS を用いた。また、イオニクスモデルとして、スカンジウムをドーピングした $\text{Sr}_2\text{Ti}_3\text{ScO}_4\text{H}$ モデルを構築した。この研究では、 $\text{Sr}_2\text{Ti}_3\text{ScO}_4\text{H}$ モデルにおける様々なプロトン伝導経路に対して、ポテンシャルエネルギー曲線を求めた。その結果から、スカンジウムの周辺での伝導水素の安定化が見られるものの、プロトン伝導に関してはエネルギー的に優位性がないことがわかった。

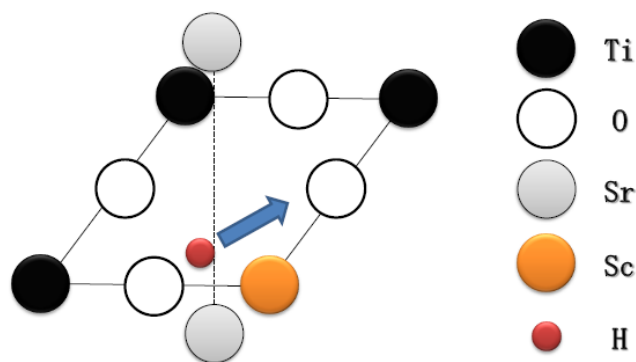


図 計算に用いたイオニクスモデル : $\text{Sr}_2\text{Ti}_3\text{ScO}_4\text{H}$ モデル

参考文献

[1]T. Onishi, Adv. Quant. Chem., in press.

[2]T. Onishi, T. Helgaker, Int. J. Quant. Chem. 112, 201-207 (2012).

[3]T. Onishi, T. Helgaker, Int. J. Quant. Chem., published online.