

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-10. 錯体化学・触媒

概要（200字以内）

遷移金属を含む分子系は構造、電子状態、結合性が多様であり、そのため、化学およびその周辺の広い分野で重要な地位を占めている。例えば、有機EL素子、記憶素子などへの応用、生体金属酵素、精密有機合成や工業反応の触媒などがそれらの例として挙げられる。理論的にも挑戦的な研究課題であり、構造、結合性、物性、反応性を電子状態に基づいて理解、予測することが求められている。

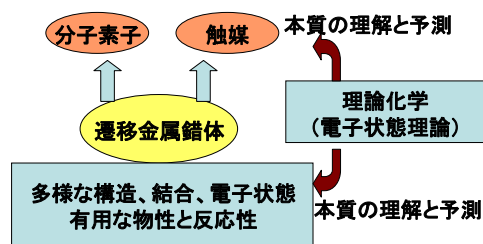


図1. 金属錯体の重要性と理論化学の寄与

現状と最前線

金属錯体の理論化学は最近非常に活発に行われている。ひとつの理由は密度汎関数理論が発展し、金属錯体のような大きな系にも容易に適用可能になったことが挙げられる。同時に実験分野においても、分子素子や生体金属酵素、精密有機合成、工業反応での触媒作用を正しく理解するためには電子状態に基づいた分子論的理解が不可欠となっているためでもある。

以下、小項目に分けて記述する。

・ 金属錯体の電子状態と物性化学

金属錯体は有機ELや太陽電池の増感剤として実際に応用されており、記憶素子への展開も期待されている。それらの機能は電子状態に密接に関連していることから電子状態理論研究は不可欠である。現状は、密度汎関数理論により理論研究が行われており、吸収・発光スペクトルが求められている。多核錯体などについては、ようやく、励起状態の構造と

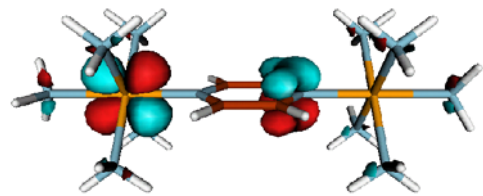


図2. 2核金属混合原子価錯体の局在化電子状態

発光スペクトルの理論的研究が行われ始めている（図2参照）。しかし、混合原子価錯体の電子状態や金属錯体の励起状態のポテンシャル平面を正しく求めること、異なる電子状態間の遷移確率の評価、励起状態寿命の理論的計算などへのアプローチはほとんど行われて

いない。これらを行うためには密度汎関数理論では不十分であり、post Hartree-Fock 法の発展が必要である。特に、多参照配置理論による励起状態計算とそのポテンシャル面での振舞いに関するダイナミクス研究が必要であろう。

・ 遷移金属を含む反応系の理論的研究

遷移金属を含む反応系は、生体内金属酵素から実験室スケールでの精密有機合成、さらに工業反応というように、化学のあらゆる分野で重要な地位を占めている。そのような反応過程は複雑であり、また、中間体が観測できないような場合もあることから、理論的研究が反応機構を理解し、反応の本質を理解するためには不可欠である。現在は、密度汎関数理論を用いた理論的研究が盛んに行われ、金属錯体をはじめ、多くの化学反応の本質の理解に不可欠な知見を提供している。そのような例として、図3に我々が解明したルテニウム錯体触媒による二酸化炭素の水素化反応の触媒サイクルを示した。しかし、大きな置換基は生体金属酵素のタンパク部分などはQM/MM 法、ONIOM 法などで考慮されているに過ぎず、それらの電子的効果を正しく高精度計算に取り込むことは現状でもできていない。溶媒系を含めて、周囲の効果を正しく取り込んだ理論計算が必要である。

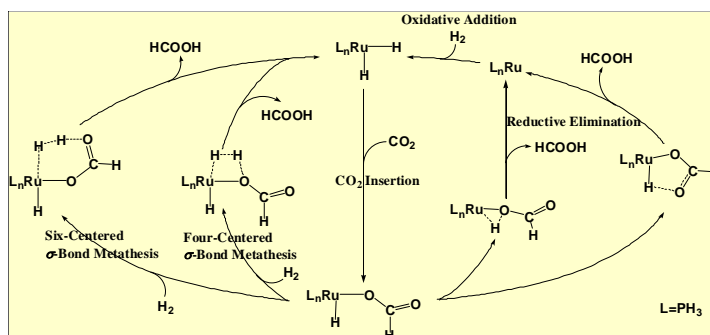


図3. ルテニウム錯体による CO2 の水素化反応の触媒サイクル

溶媒系を含めて、周囲の効果を正しく取り込んだ理論計算が必要である。

あ将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

遷移金属錯体の実在系の高精度電子状態計算

タンパク、溶媒、固体内、および表面との相互作用を考慮した金属錯体のダイナミクス研究

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

遷移金属元素を含む大規模系の基底状態、励起状態の量子ダイナミクス研究

遷移金属や高周期元素をふくむ複雑反応過程の分子動力学研究

キーワード

遷移金属錯体の物性・反応過程・触媒作用・吸収発光スペクトル・電子状態

(執筆者： 榊 茂好)