

京都大学	博士 (工学)	氏名	早木 清吾
論文題目	Theoretical Studies on Microscopic Solvation for Complicated Systems: Reactions with Transition Metal Complexes and Chemical Phenomena in Ionic Liquids (複雑な系における視的溶媒和に関する理論的研究：遷移金属錯体の反応とイオン液体中の化学現象)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>一般的、日常的な化学現象であっても、分子レベルでは極めて複雑な事象である例は数多い。例えば、遷移金属錯体は実験室規模の精密合成から工業用触媒に至るまで幅広く用いられているが、d 電子に由来する柔軟な電子状態と配位子の立体的・電子的性質が、結合の形成や開裂、電荷移動など多様な化学過程を担っている。一方、多くの化学反応は溶液内で進行し、事実上無限数の溶媒分子が反応の速度や収率、光物性を左右する重要な因子となる。本論文では溶液系を特徴づける溶質および溶媒の代表例として、遷移金属錯体とイオン液体をそれぞれ取り上げ、複雑な化学現象を分子レベルから理解することを試みている。特にイオン液体は様々な物質を溶解させることから反応媒質としての利用が期待されているにもかかわらず、分子動力学法などの汎用の分子シミュレーション法が莫大な計算コストを要するために、実際の化学過程における分子論的な理解はあまり進んでいない。本論文は、分子性液体の積分方程式理論である RISM 法を駆使することで、こうした困難を克服し、溶媒効果に着目しながら分子論的に複雑な化学過程を明らかにした研究成果をまとめたものであり、序章と結章並びに 2 部 5 章から構成されている。</p> <p>序章ではまず、溶液内化学過程を理論的に取り扱う手法について概観した上で、遷移金属錯体の化学反応に対する溶媒和効果の重要性を指摘し、イオン液体の物理的性質と特徴が要約されている。</p> <p>第 1 部は第 2 章と第 3 章から構成されており、反応媒体となるニトロメタンの液体構造を踏まえながら、白金(II)錯体の酸化的付加反応の解析を行っている。第 2 章では、量子化学計算によって得られた孤立分子系におけるニトロメタン二量体の構造と比較しながら、RISM 法によって得られたニトロメタンの液体構造の解析を行っている。二次の Møller-Plesset 摂動法の計算からはニトロメタン分子が互いのメチル基と酸素を近接させた反平行構造と、メチル基がニトロ基の二つの酸素に近接し、直列に並んだ head-to-tail 構造が得られた。これら二つの構造における原子間距離は液体構造の対相関関数のピーク位置と良く一致し、液体中におけるニトロメタン分子はこれらの配置にある確率が高いことを示唆している。さらに水素-酸素間の対相関関数の解析と、窒素と炭素原子上の有効電荷を除去したモデルの計算結果から、液体構造を決定する主な因子が水素結合ではなく重原子間の静電相互作用であることを指摘している。</p> <p>第 3 章では、ニトロメタン溶媒中の $\text{PtMe}_2(\text{NH}_3)_2$ 錯体へのヨードメタンの酸化的付加反応を RISM-SCF-SEDD 法に基づいて解析している。本反応は S_N2 機構で進行することが既に知られているが、触媒反応の素過程として重要であるのみならず、反応速度が溶媒によって 10 倍以上変化することが報告されており、溶媒和効果を調べる上で最適な系と言える。白金の d_{z^2} 軌道からヨードメタンの反結合性軌道へ電子が移動して求核反応が進行した後、(i) ヨウ素アニオンと正電荷を帯びた錯体とが完全に解離して個別に溶媒和される経路と、(ii) 両者が静電相互作用によって結びついたまま進行する経路が考えられる。溶媒効果を考慮した結果では (i) の経路が有利であったのに対し、標準的な量子化学法による孤立分子系の計算では (ii) が有利となり、反応全体の律速過程も両者で異なる。前者の結果は実験とも符合しており、溶媒効果の考慮が反応機構を理解する上で本質的であることを示している。なお本研究は、遷移金属錯体の化学反応解析に RISM-SCF-SEDD 法を用いた初めての事例としても位置づけられる。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	早木 清吾
<p>第2部は第4章から第6章までで構成されており、イオン液体中の化学反応について第一原理的手法を用いて計算し、その機構を溶媒の分布関数と自由エネルギーの観点から検討している。</p> <p>第4章ではイオン液体 1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド中のシクロペンタジエンとメチルアクリレートの Diels-Alder 反応に関して、反応選択性を溶媒の極性の観点から検討している。この反応では endo 体を主生成物として exo 体との混合物が得られるが、その生成比は溶媒の極性に依存することが実験的に報告されている。ここでは混合液体を考慮するために拡張された RISM-SCF-SEDD 法を採用することでイオン液体中の化学反応の第一原理計算を世界で初めて実現し、水とエーテル溶媒中での生成比と比べ、イオン液体が中間的性質を示すという実験結果の再現に成功している。また溶質分子が溶媒から受ける静電相互作用の大きさを表すために電荷密度関数を導入し、イオン液体の極性が水より低くなるという一見すると奇妙に思える現象が、イオン液体中の電荷密度の低さ、換言すると溶媒の数密度の小ささに帰着できることを見いだしている。すなわち、イオン液体は強い静電場を生成しうるものの、イオンサイズが大きい為反応に直接関与するイオンの数が限られ、実効的な静電相互作用が小さくなると結論している。</p> <p>第5章では、イオン液体 1,3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート中における p-ニトロベンゼンスルホン酸と塩化物イオンの S_N2 反応について、前章と同様に RISM-SCF-SEDD 法を用い、反応座標に沿った自由エネルギー曲面を計算して解析を行っている。塩化物イオンに対するイミダゾリウムカチオン種の脱溶媒和によって求核反応が可能となるため、活性障壁の高さを決定する上で溶媒和の理解は重要である。極性の弱い溶媒であるジクロロメタン中での反応と比較したところ、イオン液体中では活性障壁がより高くなっており、実験事実と符合する結果が得られている。一方で、溶質の電子状態計算には結合クラスター理論 (CCSD) を用い、十分に高精度な方法で電子相関を考慮しているにも拘らず、計算された活性障壁は準定量的な範囲に留まっている。より定量性の高い議論を行うためには 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムなど、カチオン種における側鎖の寄与を考慮することが重要であると指摘している。</p> <p>第6章では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート中における 4'-N,N-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン分子の励起状態分子内プロトン移動反応を取り上げている。イオン液体を構成するカチオン分子におけるブチル側鎖の回転の自由度を記述するために、flexible-RISM 法を援用し、実在のイオン液体のモデル化に成功している。時間依存密度汎関数理論を用いることで、電子基底状態および励起状態の自由エネルギーをプロトン移動の反応座標に沿って計算している。特に励起状態においてノーマル体、互変異性体の二つの安定構造を見い出しており、これは二つのエネルギー帯で蛍光スペクトルが観測された実験結果と合致している。計算によって得られた吸収・発光エネルギーは定常分光スペクトルによる実験を 0.2 eV 程度の精度で再現しており、励起状態をアミンからフラボノールへの電子移動に伴う $\pi\pi^*$ 状態に帰属している。またもう一つの反応座標として溶媒和の静電相互作用を採用して溶媒の揺らぎの効果を取り入れ、二つの自由度に対する自由エネルギー曲面を計算している。さらに励起直後と溶媒の緩和が完了した二つの極限におけるプロトン移動反応の自由エネルギー変化に着目し、励起直後はプロトン移動反応の障壁は比較的低い、溶媒の緩和が進行するに伴って実効的な障壁が高くなり、移動反応の進行が容易でなくなることを示唆している。</p> <p>結章では本論文で得られた結果が要約されている。</p>			

氏名	早木 清吾
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子論的に複雑な溶液内化学現象として、遷移金属錯体における化学反応とイオン液体中での化学過程を取り上げ、分子レベルからの機構解明を行った研究をまとめたものである。得られた成果は次の通りである。

第2章では、相互作用点モデル (RISM) で得られた動径分布関数のピーク位置と量子化学計算で得られた最適化構造を併用しながら、液体中でのニトロメタン分子が、互いのメチル基と酸素を近接させた反平行構造と、直列に並んだ head-to-tail 構造を取っていることを提案している。この結果は、次章の反応を解析する上で、基礎的な知見を提供している。

第3章では、ニトロメタン溶媒中の $\text{PtMe}_2(\text{NH}_3)_2$ 錯体へのヨードメタンの酸化的付加反応を対象に、分子レベルの溶媒和を考慮した遷移金属錯体における化学反応の計算に初めて成功している。標準的な量子化学計算が定性的にも誤った反応機構を与えるのとは対照的に、ヨウ素アニオンと正電荷を帯びた錯体とが完全に解離して個別に溶媒和される正しい経路の特定に成功しており、微視的な溶媒和効果を考慮することが反応機構を理解する上で本質的であることを示している。

第4章では、シクロペンタジエンとメチルアクリレートの Diels-Alder 反応における endo 体および exo 体の生成比に関して、イオン液体 1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、水およびエーテルの溶媒効果を調べ、実験的知見を準定量的に再現している。特に従来は困難であったイオン液体中での化学過程の第一原理計算に世界で初めて成功している。また電荷密度関数を導入することで、イオン液体の極性が水より低くなる原因を明らかにしている。一般に、イオン液体では生成する強い静電場のみが注目されがちだが、その大きな分子サイズも溶媒としての性質を規定する本質的な要因であることを明らかにしている。

第5章では、イオン液体 1,3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート中における p-ニトロベンゼンスルホン酸と塩化物イオンの $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応について調べ、活性障壁がジクロロメタン中に比べて高くなる原因を溶媒和の観点から説明している。

第6章では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート中における 4'-N,N-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン分子の励起状態分子内プロトン移動反応をとりあげ、様々な新たな理論手法を導入することで、その解析に成功している。特にプロトン移動反応のような高速の化学過程において溶媒揺らぎの影響が重要であることから、その効果を明示的に取り入れ、プロトン移動の座標と併せて自由エネルギー曲面を計算している。光励起と誘起されるプロトン移動、そして溶媒緩和を自由エネルギー面上の事象として一元的に理解することに成功している。

以上要するに、本論文では、遷移金属錯体における化学反応とイオン液体中での化学過程を対象として、分子論的観点から反応の自由エネルギー変化の追跡を実現することで、複雑な現象の本質を明らかにしている。本論文を通じて確立した計算手法は、今後、様々な溶液内化学過程に展開することが期待され、分子論に基づく事象の理解を深める上で極めて有用であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年1月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。