

氏名	大西 裕也
----	-------

(論文内容の要旨)

本論文は、有機金属化合物の化学反応に関する理論的研究および高精度計算のための新規手法をまとめたものであり、緒言と結言を除く五章から成っている。有機金属化合物はその柔軟で多様な電子状態のために、様々な物性や反応性を示し、均一系触媒や分子素子などとして用いられている重要な化合物であり、その複雑な電子状態と機能との関係を分子論的に明らかにすることは理論化学が担うべき重要な課題である。

第一章では、超臨界二酸化炭素中でのルテニウム(II)ジヒドリド錯体による二酸化炭素の水素化反応について理論的研究が行われている。DFT法とMP4(SDQ)法を用いて反応機構が検討された結果、反応は、ルテニウム(II)中心への二酸化炭素の配位、ルテニウム(II)ーヒドリド結合への二酸化炭素の挿入によるルテニウム(II)ギ酸アニオン中間体の生成、ルテニウム(II)中心への水素分子の配位、水素分子のヘテロリティックな開裂という過程を経て進行し、ギ酸が生成されること、反応の律速段階は二酸化炭素の挿入過程であることなどが明らかになっている。また、二酸化炭素の挿入反応および水素分子のヘテロリティックな開裂の特徴的な電子的過程が明らかにされている。

第二章では、第一章で検討した反応が微量の水の添加により著しく促進されるという実験事実を解明するために、DFT法とMP4(SDQ)法を用いて反応過程の検討が行われている。その結果、水が存在する場合は、水分子がルテニウム錯体に配位し、水分子との水素結合を通じて二酸化炭素が錯体に接近し、ルテニウム(II)ージヒドリド錯体から二酸化炭素へヒドリド配位子が直接的に求核攻撃することによってルテニウム(II)ギ酸アニオン中間体が形成されることが見出されている。その後、水素分子の配位とそのヘテロリティックな開裂を経て、ギ酸が生成される。水存在下でのヒドリド配位子の二酸化炭素への求核攻撃は二酸化炭素の挿入反応に比べ容易なため、水分子により反応が促進されることが示されている。また、アルコールや二級アミンも水と同様に促進効果を持つことが明らかにされた。

第三章では、ニッケル錯体によるH-H、Me-MeおよびMe-CN結合の σ 結合活性化反応の理論的検討が行われている。ニッケル錯体は動的電子相関と静的電子相関双方が大きいと言われており、反応のエネルギー変化を正しく与える計算方法と基底関数が明らかでなかった。本研究により、ニッケル錯体の電子状態計算にはCASPT2法もしくはCCSD(T)法、基底関数にはcc-pVTZ以上のものを用いなければ、反応の正しいエネルギー変化を得ることができないことが明らかにされた。また、Me-CN結合はCN π^* 軌道の寄与があるためにC-C σ^* 軌道エネルギーが低くなり、Me-Me結合よりも容易に活性化されることが示されている。

第四章では、大規模系分子に対しても CCSD(T)計算のような高精度計算を適用可能とする新規有効ポテンシャルの開発が行われた。有機金属化合物において分子サイズが大きくなる原因の一つは、嵩高いアルキル置換基にあることに着目し、モデル化した配位子のフロンティア軌道エネルギーを再現する有効ポテンシャル(Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential; FOC-QCP)を開発し、現実の置換基がもつ電子的性質を再現することに成功している。また、実際の置換基が持つ立体的効果を効率よく取り込む手法も提案された。これらの手法を用いることにより、大きな有機金属化合物の CCSD(T)計算が可能となり、実験値と良好な一致を得ることに成功している。

第五章では、ニッケル錯体によるアルキンのフェニルシアノ化反応に関する理論的研究が行われた。DFT 計算および FOC-QCP を用いた CCSD(T)計算により反応機構が検討され、本反応は、ニッケル錯体への酸化的付加による Ph-CN 結合活性化、アルキンの配位、Ni-Ph 結合へのアルキンの挿入によるビニルニッケル中間体の形成、還元的脱離によるビニルシアノ基間の C-C 結合の形成という過程を経て進行することが明らかにされた。また、反応の律速段階が酸化的付加であることが示されている。生成物の位置選択性は、アルキンの挿入過程において、アルキンの嵩高い置換基とアリール基との間の立体反発により生じることが明らかにされ、また、電子状態計算により見積もられた主生成物と副生成物の生成比が、実験による生成比とよく一致している結果が示されている。

本論文では、有機金属化合物による不活性分子や σ 結合の活性化反応の反応機構および電子的過程が理論的に解明され、電子状態理論に基づいて見出された様々な知見が述べられている。これらの知見は、有機金属化学の分野に、より深い分子論的な基礎的理解を提供するものであり、新しい触媒やより高効率な反応系の構築にも有用であると期待される。また、有機金属化合物のような大きな分子に対しても、高精度電子状態計算の適用を可能とする FOC-QCP 法を開発し、反応のエネルギー変化を定量的に見積もることを可能とした。この手法により、有機金属化合物の理論的研究において、電子状態計算がより有用で信頼できるものになると確信される。

氏名	大西 裕也
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

有機金属化合物は工業反応や有機合成用の触媒に広く用いられており、その反応の電子的過程を明らかにし、基礎的かつ分子論的な理解を深めることは学術的にも、また、新規機能触媒の開発など実用的にも重要である。電子状態理論は化学反応を研究するために不可欠であるが、有機金属化合物はその電子状態の複雑さのために正しい結果を得ることは容易ではない。申請者大西裕也君は、電子状態理論を用いて有機金属化学反応を詳細に検討し、その分子論的理解を示し、更に、高精度な電子状態計算法を大きな有機金属化合物に適用するための新規手法の開発を行った。

ルテニウム錯体による二酸化炭素の水素化反応、およびニッケル錯体によるアルキンのフェニルシアノ化反応に関する理論的研究では、触媒反応機構とその律速段階、電子的過程を電子状態理論に基づいて明らかにしている。

ニッケル錯体による水素-水素および炭素-炭素結合活性化反応に関する理論的研究では、広く用いられている DFT 法ではなく、CASPT2 や CCSD(T) 法などの post Hartree-Fock 法の適用が不可欠であることを明らかにしている。

さらに、有機金属化合物のような大きな分子に対して、高精度な post Hartree-Fock 理論を適用するための手法として、有効ポテンシャルを用いて配位子のフロンティア軌道を再現する Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential (FOC-QCP)法の開発が述べられている。この手法と CCSD(T) 法などの post Hartree-Fock 計算を組み合わせることで、実験と比肩しうる精度でエネルギー変化を求めることに成功している。

以上、要するに本論文は、有機金属化合物の化学反応の電子状態計算を通じて、その反応機構や電子的過程を詳細に明らかにし、有機金属化合物の高精度電子状態計算を行うための新規手法を開発したものである。本研究で得られた知見や新規手法は、有機金属化合物の反応性を理解するために不可欠なものであり、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21年2月25日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。