

(論文内容の要旨)

本論文では、ケイ素化学種を含む遷移金属錯体の結合性、電子状態、動的挙動を分子論的に明らかにするために、DFT法、Møller-Plesset摂動論、クラスター展開法(CCSDT)などの電子状態理論による研究を行ったものである。周知のようにケイ素化学種は超原子価を示し、その構造、結合性、電子状態は炭素類似化合物と大きく異なる。そのようなケイ素化学種の遷移金属錯体は、d軌道、d電子による原子価と超原子価が組み合わされ、興味深い結合性、構造、反応性が見られる。本論文は、それらの解明を目的とした理論的研究をまとめたものであり、序論と結語の他に以下の5章から構成されている。

第1章では、タングステン η^3 -シラプロパルギル錯体**1**がタングステン η^3 -シラプロパルギル錯体**2**から生成する反応過程とそれらの結合性を電子論的に明らかにしたものである。この反応では比較的強いSi-C結合の切断が比較的容易に進行すること、タングステン中心の酸化数は変化しないことなどが明らかにされている。また、**1**は純粋なシラシクロプロペニル錯体でも純粋なアセチリドシリレン錯体でもなく、シリレンとアセチリド間に複雑な電荷移動相互作用が形成されている系であることが示された。具体的にはアセチリドの π 軌道からシリレンの空のp軌道への電荷移動とシリレンの孤立電子対からアセチリドの π^* 軌道への電荷移動が起こり、Si-C-Cの歪んだ三員環構造が構成されていること、シリレンはタングステン中心と強い相互作用を形成していないことなどを明らかにした。**2**は η^3 -プロパルギル錯体のケイ素類似体である。プロパルギルのHOMOはアリル型の非結合性 π 軌道、HOMO-1は分子全体に広がる結合性 π 軌道であり、シラプロパルギルのHOMO-1はプロパルギルのそれに似ているが、HOMOはケイ素のp軌道の寄与が大きい。この結果、 η^3 -シラプロパルギルの共役は η^3 -プロパルギルのように分子全体に広がっておらず、 η^3 -シラプロパルギル錯体は η^3 -プロパルギル型電子状態とシリルアルキニル型電子状態の中間的な興味深い電子状態であること、これはケイ素のp軌道エネルギー準位が炭素のそれに比べて高いためであることが示されている。

第2章では、 η^3 -シラプロパルギル錯体が単離されていないのに、 η^3 -シラアリル錯体は単離されている点に興味を持ち、タングステン η^3 -シラアリル錯体**3**の結合性と安定性の理論的検討が行なわれている。シラアリルのHOMOはシラプロパルギルのそれに似ており、ケイ素のp軌道の寄与が大きく、アリルのHOMOと異なっているが、HOMO-1はアリルと同様の結合性 π 軌道である。このようなシラアリルと遷移金属の結合性は η^3 -シラプロパルギル錯体のそれと良く似ている。それにもかかわらず、 η^3 -シラアリル錯体は単離され、 η^3 -シラプロパルギル錯体は単離されていない。 η^3 -シラアリル錯体からビニルシリレン錯体への変換反応が検討され、活性障壁が高く、反応は吸熱性であることが示されている。ビニルシリレン錯体**4**の結合性が検討され、ビニル配位子とシリレン配位子の間に電荷移動相互作用が十分形成されていないことが吸熱性の原因であることが示された。これはビニル配位子の π および π^* 軌道の方向性が分子面に垂直な方向に規定されているために、シリレンとの相互作用が困難であり、その結果**4**が不安定となるためであることが示されている。一方、アセチリドでは2組の π 、 π^* 軌道が存在するため、その配向に依存せずにシリレンとの相互作用が可能になることから、アセチリドシリレン錯体は安定であることが示されている。以上のように、 η^3 -シラアリル化学種が安定に存在する理由の明快な解明に成功している。

第3章では η^3 -シラプロパルギル遷移金属錯体を単離するためには、どのような中心金属を使用し、どのような置換基を導入すれば良いか、理論的な予測を試みている。中心金属を変え、多数の置換基をケイ素上、アセチリド上に導入した場合の相対安定性が理論計算から求められ、結合性がLinear Combination of Molecular Orbital of Fragment(LCMO)解析法により詳細に検討されている。中心金属は第3遷移周期のタングステンに比べ、第2遷移周期のモリブデンの方がアセチリドシリレン錯体に対する η^3 -シラプロパルギル錯体の相対安定性を向上させ、また、ケイ素上に π 電子供与性 σ 電子吸引性の置換基、たとえば、フッ素原子を導入すると η^3 -シラプロパルギル錯体の相対安定性を向上させ、立体的にかさ高い置換基、例えば、t-ブチル基をアセチリドに導入するとアセチリドシリレン錯

体の相対安定性を向上させることを示し、これらの興味深い錯体の合成指針を理論的に提案している。

第4章では、タングステンジヒドリドシリル錯体**5**の結合性、電子状態、動的挙動の理論的検討が行なわれている。この**5**はタングステンが形式的に+2価(d^4 配置)を取るヒドリドシラン構造とシリケート構造、ならびに、+4価(d^2 配置)をとるジヒドリドシリル構造があり得る。これらを検討したところ、タングステンは+2価であること、しかし、ヒドリドシラン構造では無く、**Si---H**間に非古典的相互作用があり、歪んだシリケート構造であることをLCMO解析から明らかにしている。この構造ではケイ素中心は6配位、金属中心は8配位となり、双方とも超原子価を取っている興味深い結合性であることが示されている。

NMRの実験からシリルは光学活性であるのに、2つのヒドリドは等価であることが示され、動的な挙動が示唆されていることから、**5**の動的振る舞いが理論的に検討されている。その結果ヒドリドのみでなくシリル基も非常に低い活性障壁でその位置を変えること、遷移状態はシリケート的な電子状態が強まっていることが明らかとされた。このような動的振る舞いはこれまで報告されておらず、新しい知見である。また、ヒドリドとシリルが相互に位置を交換し、次に、2つのヒドリドが位置を交換する2段階の動的振る舞いにより、2つのヒドリドが等価になることが示されている。このヒドリドの位置交換はシリルの位置交換に比べて活性障壁は高いが、室温で起こりえる値であり、実験結果に対応している。遷移状態では**Si—H**非古典的相互作用が強くなっており、そのため、活性障壁が低くなると説明されている。

第5章では、最近合成されたエチンジイル(C_2^{2-})架橋ビスシリレン2核タングステン錯体**6**の理論的研究を行い、興味ある結合性と電子状態を明らかにした。この錯体はシラブタトリエン構造とエチンジイルシリレン構造の2通りの理解が可能である。シラブタジエンおよびその脱プロトン化したジシリルアセチレンジアニオンシラブタトリエン構造ではありえないことが示されている。さらに、LCMO解析により、エチンジイル部からシリレンへの電荷移動、 d^4 電子配置を持つタングステ

氏名	Mausumi Ray
----	-------------

ンの被占 d 軌道からシリレンの空の p 軌道への電荷移動、シリレンの孤立電子対軌道からタングステンの空の d 軌道への電荷移動、タングステンとエチンジイルの π および π^* との電荷移動がこの錯体の結合に寄与しており、**6** はエチンジイルシリレン錯体と理解すべきことが示されている。

以上、本論文ではシリレン、シラプロパルギル、シラアリル、シリケートなどのケイ素化学種を含む遷移金属錯体を電子状態理論により検討し、特徴ある構造と結合性、電子状態、動的な振る舞いを分子レベルで明らかにしている。これらのケイ素化学種を含む遷移金属錯体の理解はこれまで混沌としていた中で、極めて明快に、構造、結合性、動的挙動を解明したことはこの分野の大きな進展につながるものであると考えられる。

氏名	Mausumi Ray
----	-------------

(論文審査の結果の要旨)

ケイ素化学種の遷移金属錯体は、遷移金属の d 軌道とケイ素化学種の超原子価が組み合わされ、通常の有機金属錯体とは異なり、非古典的な結合性や電子状態を示すと期待される。このようなケイ素化学種の遷移金属錯体はケイ素化合物合成反応の中間体として重要な役割を果たすことも知られており、基礎および応用化学の広い分野で注目されている。申請者 Mausumi Ray さんは、ケイ素化学種の遷移金属錯体について電子状態理論による研究を行い、構造と結合性、柔軟な構造変化などを詳細に検討し、その分子論的理解を達成している。

最近、報告されたタングステンアセチリドシリレン錯体の構造と結合性を理論的に検討し、この錯体はアセチリドとシリレン配位子の間に 2 種類の電荷移動相互作用が存在している興味深い結合性を持つことを明らかにしている。また、この錯体の合成過程で提案されたタングステン η^3 -シラプロパルギル錯体の理論研究を行い、シラプロパルギル構造とシリルアルケニル構造の中間的な結合と電子状態を持つことを明らかにしている。最近単離された、類似のタングステン η^3 -シラアリル錯体についても理論研究を行い、この錯体はシラアリルとシリルビニル構造の中間的な結合と電子状態を持つこと、タングステンビニルシリレン構造へ変化しないこと、それはビニル基がアセチリドと異なり、方向性のある π および π^* 軌道を持つためであることを明らかにしている。

さらに、シラプロパルギル錯体を単離するためにはタングステンで無くモリブデンを使用し、ケイ素上に π 電子供与性 σ 電子吸引性の置換基を、炭素上に立体的に嵩高くない置換基を導入すれば良いことを提案している。

最近合成された、タングステンジヒドリドシリル錯体の理論的研究を行い、この錯体が金属中心、ケイ素中心双方で超原子価的であること、きわめて容易に構造変化し、2つのヒドリドが等価になることを分子論的に解明している。エチンジイル架橋ビスシリレン 2 核タングステン錯体についても理論的研究を行い、複雑な結合様式の解明に成功している

以上、要するに本論文は、ケイ素化学種の遷移金属錯体の理論研究を行い、その非古典的な構造や結合性、電子状態の詳細を明らかにしたものである。本研究で得られた知見や理論的予測は、ケイ素化学種のみならず 14 族ヘテロ元素化学種と遷移金属との結合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 5 月 22 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。