

京都大学	博士 (工学)	氏名	越智 紀章
論文題目	Theoretical Study of $\sigma$ -Bond Activation Reactions by Transition Metal Complexes (遷移金属錯体による $\sigma$ 結合活性化に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、遷移金属錯体による<math>\sigma</math>結合活性化に関する理論的研究をまとめたものであり、緒言と結言を除く五章から構成されている。遷移金属錯体は多様な構造や結合性、触媒作用を示し、実験室レベルの精密有機合成触媒から工業触媒まで広く利用されているように化学分野の中で重要な役割を果たしている。その触媒作用と遷移金属錯体の電子状態は関連しており、触媒作用を解明するためには電子状態理論による分子論的理解が必要である。また、ほとんど全ての触媒サイクルは共通の素反応過程の組み合わせから構成されていることから、重要な素反応過程の正しい理解が遷移金属錯体触媒反応の理解と更なる発展を達成するための第一歩として不可欠である。本論文は、そのような重要な素反応の一つである<math>\sigma</math>結合活性化反応を取り上げ、その分子論的解明を目的とした理論的研究を行っている。</p> <p>第一章では、チタンイミド錯体 <b>1</b> によるメタンの C-H <math>\sigma</math> 結合活性化反応について理論的研究がおこなわれている。DFT 法、MP2-MP4(SDQ)法、CCSD(T)法を用いて反応過程および電子的特徴を検討した結果、C-H <math>\sigma</math> 結合活性化反応はメタン錯体を形成した後、容易に遷移状態を経て、発熱的に生成物を与えることが示されている。この反応の電子過程が詳細に検討され、反応の進行とともにメタンの CH<sub>3</sub> 基は<math>\delta^-</math>に、H は<math>\delta^+</math>になっていき、ヘテロリティックな様式で<math>\sigma</math>結合活性化反応が進行することが明らかにされている。さらに、このヘテロリティックな<math>\sigma</math>結合活性化反応で重要となる軌道相互作用が明らかにされ、酸化的付加反応のそれと大きく異なることが示されている。</p> <p>第二章では、第一章で検討した <b>1</b> による他の基質のヘテロリティックな活性化反応の検討が行なわれている。DFT 法、MP2-MP4(SDQ)法、CCSD(T)法を用いてメタノールの O-H、シランの Si-H とメチルシランの Si-C <math>\sigma</math> 結合活性化反応が検討され、活性障壁は C-H <math>\sigma</math> 結合活性化反応に比べ、低い、あるいは、わずかに高い程度であり、いずれの場合も発熱的に進行すること、従って、<b>1</b> はこれらの基質の活性化にも有効であることが示されている。</p> <p>第三章では、<b>1</b> へのアルキンの {2 + 2}環化付加反応が検討されている。本反応は形式的には Woodward-Hoffmann 則禁制反応であるにも拘わらず容易に進行する点が興味深く、また、この反応により C-N 結合が形成されることから、合成化学的にも興味を持たれている。この反応を DFT 法、MP2-MP4(SDQ)法、CCSD(T)法、MRMP2 法を用いて検討した結果、Woodward-Hoffmann 則禁制であるにも拘わらず、容易に進行することが理論計算からも示されている。チタンイミド錯体とアルキンとの間で結合を形成する分子軌道が精査され、Ti=N 部分の <math>d_{\pi}</math>-<math>p_{\pi}</math> 軌道に基質の <math>\pi</math> 軌道が反結合的に相互作用することに加えて、基質の <math>\pi^*</math> 軌道も結合的に相互作用しており、その結果、禁制が弱められていることが示されている。<math>\pi</math>-電子供与性の OMe 基をもつ MeC<sup><math>\alpha</math></sup> C<sup><math>\beta</math></sup>OMe では C<sup><math>\alpha</math></sup> 側により広がった <math>\pi</math> 軌道が存在すること、その C<sup><math>\alpha</math></sup> が Ti に結合する反応経路が C<sup><math>\beta</math></sup> が Ti に結合する経路よりも活性障壁は低く、反応熱も大きいことが示されており、位置選択的に反応が進行することが理論的に示されている。</p> <p>第四章では、リンと硫黄を含む金属ポルフィリン類似化合物である P,S 含有ハイブリッドカリックスフィリンパラジウム錯体 <b>2</b> が理論的に検討されている。<b>2</b> はパラジウムの酸化状態が明らかでない。一方、実験的に酸化的付加反応を含む Heck 反応が容易に進行することが示されており、仮</p>			

氏名	越智 紀章
----	-------

に Pd(II)錯体とすれば、その触媒作用が理解できない。DFT 法を用いてパラジウムの電荷分布と分子軌道の電子占有数を調べた結果、**2** では Pd 中心は+2 の酸化数を取ることが明らかとされている。フェニルブロマイド(PhBr)との反応過程を検討した結果、**2** に PhBr が近づくことにより Pd 原子は P,S 含有ハイブリッドカリックスフィリン平面から浮き上がり、それと共に Pd(0)錯体に異性化し、酸化的付加反応が容易に進行することが示されている。すなわち、P,S 含有ハイブリッドカリックスフィリンは配位様式を容易に変えることが可能であることから、**2** は Pd(II)化学種であるにもかかわらず、反応途中で Pd(0)化学種となり、酸化的付加反応が容易に進行することが明らかにされている。

第五章では、ヒドロゲナーゼモデル錯体であるヒドロオキシ/スルフィド架橋ルテニウム-ゲルマニウム二核錯体による H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の変換反応に関する理論的研究が行われている。ONIOM(B3LYP/UFF)法を用いた計算により反応機構が検討され、本反応では、H<sub>2</sub> は Ru-OH 部分でヘテロリティックに活性化されること、さらに Ge から H<sub>2</sub>O が脱離する段階が律速であり、ルテニウム-ケイ素類似錯体との比較から Ge-OH<sub>2</sub> 結合の強さが反応の支配因子であることが明らかとされている。

本論文では、遷移金属錯体による  $\sigma$  結合活性化反応について、電子状態理論を用いて、反応過程と電子的過程が詳細に検討されており、多数の重要な知見が示されている。とりわけ、ヘテロリティックな  $\sigma$  結合の活性化反応において重要な役割を果たす軌道相互作用が初めて明らかにされている点が注目される。これらの知見は有機金属化学や錯体触媒化学分野において基礎的で重要なものであり、これらの分野の一層の進展に貢献すると考えられる。

## (論文審査の結果の要旨)

遷移金属錯体触媒は基礎化学から応用化学、工業化学まで幅広い分野で重要な地位を占めている。触媒反応は一般に複雑であり、中間体も単離はもちろん検出さえ困難な場合が多く、その理解と予測には理論的研究が不可欠である。錯体触媒反応は多くの場合、共通の素反応過程から構成されており、素反応過程の理解が第一歩として必要である。申請者 越智紀章君は、錯体触媒反応で重要な素反応過程である  $\sigma$  結合活性化反応について電子状態理論に基づく理論的研究を行い、構造と電子状態、エネルギー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。

これまで理論的検討が不十分であったチタンイミド錯体によるメタンの C-H 結合活性化反応を取り上げて理論的検討を行ない、この反応がヘテロリティックな  $\sigma$  結合活性化反応であることを明らかにした。さらにこの反応で重要な軌道相互作用を解明し、酸化的付加反応による  $\sigma$  結合活性化のそれと大きく異なることを明らかにした。また、類似の O-H, N-H, Si-H, Si-C  $\sigma$  結合活性化もチタンイミド錯体により容易に進行することが示されている。チタンイミド錯体はアルキンと Woodward-Hoffmann 則禁制{2+2}反応を行うが、この反応についても理論的検討を詳細に行ない、なぜ、Woodward-Hoffmann 則禁制反応が容易に進行するのか、その理由を軌道相互作用から明快に解明している。最近報告されたルテニウム-ゲルマニウム二核錯体による水素分子と水分子の相互変換反応についても理論的検討を行い、この反応は水素分子の H-H 結合がヘテロリティックに切断されることを明らかにした。

最近報告された P,S 含有ハイブリッドカリックスフィリンパラジウム錯体については、電子状態を詳細に検討し、パラジウムは+2の酸化状態を取ること、それにもかかわらず、容易にフェニルブロマイドの酸化付加が進行することを理論的に明らかとした。これは P,S 含有ハイブリッドカリックスフィリンが柔軟な構造と電子状態をとりえるためであること、それは共役系にリンと硫黄原子が含まれ、また、 $sp^3$ 炭素が含まれているためであることを明らかとした。

以上、要するに本論文は、遷移金属錯体による  $\sigma$  結合活性化反応と類似の反応について、電子状態理論に基づく理論的研究を行い、その反応過程を詳細に解明したものである。本研究で得られた知見や理論的予測は、遷移金属錯体の触媒反応の理解に不可欠なものであり、学術上、実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12月18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。