

学位審査報告書

(ふりがな)	もり としふみ
氏 名	森 俊文
学位（専攻分野）	博 士 （ 理 学 ）
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科化学専攻
(学位論文題目)	
Theoretical Study of Dynamic Electron Correlation Effect on the Free Energy Surfaces for Chemical Reactions in Solution (溶液内化学反応の自由エネルギー面への動的電子相関の影響に関する理論的研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 加藤 重樹 教授 谷村 吉隆 教授 松本 吉泰 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	森 俊文
論文題目	Theoretical Study of Dynamic Electron Correlation Effect on the Free Energy Surfaces for Chemical Reactions in Solution (溶液内化学反応の自由エネルギー面への動的電子相関の影響に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
溶液内での化学反応の機構について見通しのよい描像を得るためには、事実上、無限個の自由度を持つ溶媒について統計平均をとった自由エネルギー面に基づくアプローチが極めて有効である。このようなアプローチは幾つか行われてきたが、反応の遷移状態や励起状態の記述に重要な動的電子相関の効果を考慮に入れない SCF 理論によるものであった。申請者は、この方法論上の限界を超えるべく、動的電子相関を考慮に入れた電子状態理論を用いた自由エネルギー面とその解析的微分を求める方法を開発した。具体的には、電子的基底状態での平衡溶媒和条件下での自由エネルギー面を求める方法として、Moller-Plesset 摂動論を用いた RISM-MP2 自由エネルギー勾配法を開発し、これを用いて誘起金属反応の代表的なものである Grignard 試薬の化学平衡とケトンとの反応の機構を調べた。更に、励起状態における非平衡溶媒和の下での自由エネルギーの定式化を行い、多参照配置波動関数に対する摂動論である MS-CASPT2 を用いた RISM-SCF/MS-CASPT2 自由エネルギーおよびその微分を解析的に求める方法の開発を行い、プロトン化シッフ塩基の光化学反応における自由エネルギー面間の円錐交差について研究を行った。 RISM-MP2 法による研究では、現在で有機合成化学の分野でよく使われているにもかかわらず反応機構がよく分かっていない Grignard 試薬のエチルエーテル溶媒中での平衡と反応を取りあげた。まず、溶媒和構造を詳しく調べるため、RISM-MP2 法を用いてメチルマグネシウム塩化物のジエチルエーテル中での単量体と 2 量体の溶媒和構造とエネルギーを調べた。結果、従来安定と言われてきた cyclic dimer ではなく、溶媒が配位することにより存在する linear dimer がより安定であり、この linear dimer と単量体との間で平衡が成り立っていることが分かった。更に、この平衡関係に基づいてアセトンとの反応を調べたところ、linear dimer から出発した反応の遷移状態の自由エネルギーが monomer から出発した反応の場合よりも 8kcal/mol 低いことが分かった。以上の結果から、ジエチルエーテル中でのメチルマグネシウムハロゲンハロゲン化合物とケトンの反応は、linear dimer を経由する機構で振興することが示唆される。 次に、新たに開発した RISM-SCF/MS-CASPT2 法を用いてメタノール中でのプロトン化シッフ塩基の一つである (E)-penta-3,5-dieniminium cation を用いて、最低自由エネルギー円錐交差を求めた。特に、動的電子相関の影響により、最低自由エネルギー円錐交差を与える構造が大きく変化することを見いだした。この結果から、励起状態を記述する上で動的電子相関の影響を考慮することは非常に重要であり、円錐交差を取り扱う上でもこの効果を含める必要があることが示された。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

溶液内での化学反応の機構について見通しのよい描像を得るためには、事実上、無限の自由度を持つ溶媒について統計平均をとった自由エネルギー面に基づくアプローチが極めて有効である。このようなアプローチは幾つか行われてきたが、反応の遷移状態や励起状態の記述に重要な動的電子相関の効果を考慮に入れない SCF 理論によるものであった。申請者は、この方法論上の限界を超えるべく、動的電子相関を考慮に入れた電子状態理論を用いた自由エネルギー面とその解析的微分を求める方法を開発した。具体的には、電子的基底状態での平衡溶媒和条件下での自由エネルギー面を求める方法として、Moller-Plesset 摂動論を用いた RISM-MP2 自由エネルギー勾配法を開発し、これを用いて誘起金属反応の代表的なものである Grignard 試薬の化学平衡とケトンとの反応の機構を調べた。更に、励起状態における非平衡溶媒和の下での自由エネルギーの定式化を行い、多参照配置波動関数に対する摂動論である MS-CASPT2 を用いた RISM-SCF/MS-CASPT2 自由エネルギーおよびその微分を解析的に求める方法の開発を行い、プロトン化シッフ塩基の光化学反応における自由エネルギー面間の円錐交差について研究を行った。

申請者は、先ず、RISM-MP2 法を用いて、現在で有機合成化学の分野でよく使われているにもかかわらず反応機構がよく分かっていない Grignard 試薬のエチルエーテル溶媒中での平衡と反応を取りあげた。先ず、溶媒和構造を詳しく調べるため、RISM-MP2 法を用いてメチルマグネシウム塩化物のジエチルエーテル中での単量体と 2 量体の溶媒和構造とエネルギーを調べた。結果、従来安定と言われてきた cyclic dimer ではなく、溶媒が配位することにより存在する linear dimer がより安定であり、この linear dimer と単量体との間で平衡が成り立っていることが分かった。更に、この平衡関係に基づいてアセトンとの反応を調べたところ、linear dimer から出発した反応の遷移状態の自由エネルギーが monomer から出発した反応の場合よりも 8kcal/mol 低いことが分かった。以上の結果から、ジエチルエーテル中でのメチルマグネシウムハロゲンハロゲン化合物とケトンの反応は、linear dimer を経由する機構で振興することが示唆される。この結果は、従来に無い新しい機構の提案である認めることができる。

次に、新たに開発した RISM-SCF/MS-CASPT2 法を用いてメタノール中でのプロトン化シッフ塩基の一つである (E)-penta-3,5-dieniminium cation を用いて、最低自由エネルギー円錐交差を求めた。特に、動的電子相関の影響により、最低自由エネルギー円錐交差を与える構造が大きく変化することを見いだした。この結果から、励起状態を記述する上で動的電子相関の影響を考慮することは非常に重要であり、円錐交差を取り扱う上でもこの効果を含める必要があることが示された。この研究により、光化学反応を理論的に取り扱う上での、新しい方法論が確立したと認められる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。また、平成 22 年 1 月 20 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた

可能日： 年 月 日以降