



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on the Properties and Sensitivity of Organic Compounds with Characteristic Bonds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	黒田, 悠介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13670号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74148
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Kuroda_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 黒田 悠介

審査担当者	主査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	講師	小林 正人

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on the Properties and Sensitivity of Organic Compounds with Characteristic Bonds

(特異な結合を有する有機化合物の性質と感応性に関する理論的研究)

本学位論文は、熱などの外部刺激により物性を変化させるあるいは新たな反応を引き起こす応答性分子が有する特異な結合を対象とし、理論計算によりその結合の特異性や構造・物性・反応性を明らかにすることを目指した研究を展開しており、五章で構成される。

第一章は General Introduction として外部刺激応答性分子と特異な結合の関係について記述し、本学位論文で目指す目的を記述している。

第二章では、三中心四電子結合を有する超原子価五配位アンチモン化合物が引き起こす、配位子カップリング反応 (LCR) の機構を理論計算によって解明している。LCR における遷移状態を理論計算により求めたところ、その構造は実験から提案される機構や小さいモデル分子に対する過去の理論計算で得られた機構とは異なっているが、この遷移状態による機構に基づいて実験による生成物比を合理的に説明している。更に、配位子の電子求引性により遷移状態の安定化がもたらされることを分子軌道及びエネルギー移動の解析に基づき説明し、ポテンシャルエネルギー曲面に基づき LCR の反応経路が経路分岐を起こして擬回転でつながる複数の安定構造へと繋がる描像を示すことに成功している。

第三章では、極度に長い C-C 結合長を有する有機化合物に対し、その C-C 結合形成の driving force について検討している。対象とした化合物は、X 線結晶構造解析により 93 K にて 1.771 Å という極めて長い C-C 結合を有することが明らかにされているが、本学位論文では、この化合物に対し、ラジカル性のチェックを行うとともに、分散力と結晶構造の二点に注目した理論計算を行っている。分散力については、 π 骨格の一部が向かい合っているため分子内相互作用に寄与することが予測されたが、実際に C-C 結合長を短くする効果が示された。結晶構造については、対象化合物の単結晶の格子内に構造の異なる分子が複数存在することが報告されていたが、周期境界条件を適用した DFT 計算により、単位格子に含まれる各分子の構造の違いを説明することに成功した。さらに温度上昇に伴い結合が伸張する実験事実を第一原理分子動力学計算により再現している。

第四章では、非常に長い C-C 結合を有する化合物が起こす周辺骨格の運動について調べている。2018 年に入って 1.80 Å を超える長さを持つ C-C 結合の存在が X 線結晶構造解析で確認されたが、NMR スペクトルで得られた構造と対称性が異なることから、骨格の一部がフリップする機構が提案されていた。本学位論文では、この現象に焦点をあてて構造変化の反応経路を詳細に調べることで、X 線結晶構造による構造は最安定構造に対応し、準安定構造を経由して骨格の一部を歪ませることによって 2 つの安定構造を往来するフリップのメカニズムを明らかにした。NMR により観測された対称性の高い構造は二次鞍点に相当し、2 つのフリップの経路を利用して最安定構造を往来することを裏付ける結果を得た。

第五章では、本学位論文で得られた研究結果について総括している。

これを要するに、著者は、特異的な結合を有する有機化合物の構造・物性・反応性に対し理論計算によるアプローチを行い、実験だけでは理解することが難しい事象について原理的理解を与えており、理論化学に基づく有機化学事象の理解という意味で化学分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。