



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on the Mechanism of Transition Metal Catalyzed Reactions and Spin-Forbidden Reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	趙, 黎明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14255号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79658
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Zhao_Liming_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 趙 黎明

審査担当者	主査	教授	武次 徹也
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	中野 環
	副査	教授	長谷川 淳也

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on the Mechanism of Transition Metal Catalyzed Reactions and Spin-Forbidden Reactions
(遷移金属錯体による触媒反応およびスピン禁制反応のメカニズムに関する理論的研究)

均一系触媒の中で主要な位置を占める遷移金属触媒は、学術的な基礎研究から工業的な生産プロセスに至る様々な局面で重要な役割を果たす。反応機構が確立されたように認識されている反応においても未だ検討されていない活性種や反応経路が残されている。また、遷移金属錯体では反応の途中でスピン多重度が変化し、系間交差点が遷移状態の役割を果たす例は珍しくない。本論文は、遷移金属錯体の電子構造が持つ本質的な複雑性に正面から取り組み、代表的な触媒反応機構の解明に取り組んだ研究成果をまとめたものである。また、系間交差を伴う反応経路を効率的に求める計算アルゴリズムについても、新たな開発成果をまとめている。

第1章は緒言として、遷移金属錯体が示す反応とスピン禁制反応の計算化学について概説したものである。

第2章では、ロジウム錯体によるオレフィンやカルボニルのヒドロシリル化反応の機構に関する研究成果が記述されている。密度汎関数理論 (DFT) を用いて反応経路に沿ったエネルギープロファイルを計算することで、従来から提唱されている反応機構である Chalk-Hallod(CH) 機構と modified CH 機構に加えて、新しく提案した alternative CH 機構の妥当性を検討した。また、反応系中に発生すると思われるジヒドリドロジウム錯体を起点とする double hydride (DH) 機構を提案した。DFT 計算の結果、これらの不飽和結合のヒドロシリル化において、DH 機構のエネルギー障壁が低いことが明らかになり、ヒドロシリル化におけるジヒドリドロジウム種の化学の有効性を提案している。

第3章では、再構成ミオグロビンが示すシクロプロパン化反応への活性について、天然型ミオグロビンとの比較に基づいて述べている。鉄カルベン中間体を生成する際の系間交差反応は、触媒サイクル中で律速段階になっており、特に詳細に検討し、最小エネルギー系間交差点 (MEISCP) の決定を通して反応性の起源を明らかにしたものである。再構成ミオグロビンにおけるポルフィセン配位子は天然型のポルフィリン配位子と比較して配位子場が強く、高スピン状態が低スピン状態に対して相対的に不安定化することで系間交差の回数が減少することが明らかになった。また、天然型の中間スピン状態における中間体構造近傍に系間交差点が存在することが明らかになり、逆反応が促進される可能性が示唆された。天然型のシクロプロパン化反応活性を低下させるの原因となることが示唆された。さらに、タンパク質の構造ゆらぎ効果について自由エネルギー摂動 (FEP) 法を用いて考慮している。活性障壁の低下がみられたが、結論に影響を与える影響はないことを確認した。系間交差を経る反応に FEP 法を用いるのは初めての研究例である。

第4章では、系間交差を経る反応経路を効率よく計算するための新規アルゴリズムの開発について述べている。単一スピン状態のポテンシャル面についての反応経路計算に用いられる Nudged Elastic Band(NEB) 法を拡張し、系間交差点を最適化する機能を組み込むことで、反応の始状態から系間交差を経て終状態に至る一続きの反応経路を得ることに成功した。一つの素過程の中に複数の系間交差を経由する系にも適用できるようにアルゴリズムを改良し、インジウムクラスターやコバルト錯体における反応経路を求めている。

第5章は結言であり、本論文の結果の要諦をまとめると共に、将来的展望を示している。

これを要するに、著者は、遷移金属錯体触媒についての反応機構および系間交差を経る反応経路を求める計算手法に関する新知見を得たものであり、遷移金属錯体が関わる触媒反応の理論計算化学の発展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。