



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Formation and Reactivity of Coordination Compounds Employing AFIR [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Skjelstad, Bastian Bjerkem
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第15387号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89810
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Bastian_Skjelstad_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（総合化学） 氏名 シェルスター バスティアン
ビエルケム

審査担当者	主査	教授	武次 徹也
	副査	教授	前田 理
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	助教	原 渕 祐

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Formation and Reactivity of Coordination Compounds Employing
AFIR

（人工力誘起反応法を用いた配位化合物の生成と反応性に関する理論的研究）

配位化合物は機能性材料の一種であり、その魅力的な特性から、幅広い用途において研究成果を上げてきた。ガス貯蔵や分離、触媒作用、バイオセンシングやイメージング、ドラッグデリバリー、イオン交換などがその例である。本研究では、金属有機構造体（MOF）と遷移金属錯体という異なる配位化合物について、それぞれ理論研究を行った。前者では、MOF 形成の初期段階を計算化学的に明らかにする計算手法を確立した。後者では、メタンをメタノールに変換するメタン水酸化反応の新規触媒開発のための設計原理の構築を行った。

第 1 章では、まず、計算化学分野とその過去 100 年にわたる発展、分野の現状、分野をさらに発展させるために克服しなければならない課題について論じた。次に、MOF とその歴史、および、持続可能な社会の実現に向けた MOF の意義について概説した。また、新規 MOF の設計戦略についても言及し、MOF の自己組織化に関する理解の必要性を述べた。最後に、配位化合物の分子触媒としての応用を紹介した。

第 2 章では、本研究の理論的背景として、密度汎関数理論（DFT）と計算化学による反応機構の解明について論じた。まず、DFT の背景として、Hohenberg-Kohn の定理、Kohn-Sham 方程式、交換相関汎関数に関する課題などを説明した。次に、構造最適化手法と反応経路自動探索手法について概説した。特に、本研究で採用した二つの主要なツールである局所更新平面（LUP）法と人工力誘起反応（AFIR）法について説明した。

第 3 章では、SIFSIX-3-Zn-MOF の形成初期段階に関する研究を行った。その際、AFIR 法を MOF の自己組織化経路探索に初めて適用した。これにより、SIFSIX-3-Zn-MOF 骨格の基本単位が、有機配位子が段階的に配位結合を組み替えることで形成していくことが示された。中間体間の相互変換を伴う複数の競合経路が見出されたことから、MOF 形成が複数の競合する経路を確率的に経る多段階過程であることを示した。

第 4 章では、パドルホイール型 MOF の基本単位の形成と、その形成における軸配位子の影響について検討した。Zn 系パドルホイール構造は軸配位子による安定化に強く依存する一方、Cu 系パドルホイール構造は軸配位子がない場合でも安定であることが分かった。加えて、 $[\text{Zn}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 、 $[\text{Zn}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2(\text{py})$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ 、および、 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ の四つの構造は、反応混合物から直接生成することが分かった。一方 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2(\text{py})$ は、 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 構造の水配位子を置換する二段階メカニズムで形成することが分かった。これらの知見は、実験結果を合理的に説明している。

第 5 章では、 $[\text{M}(\text{O})\text{Co}_3\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}$) 錯体の反応性の研究を行った。末端オキシルのラジカル性に基づいて、Fe 類似体の反応性をさらに詳細に調べ、実験的に知られている Ru ドープキュバンと比較した。その結果、Fe 型構造はリバウンド機構によりメタンの水酸化反応を促進することが分かった。AFIR 法を用いた系統的な反応経路探索によって、リバウンド機構が最も有利な機構であることを確かめた。

第6章では、本研究を総括するとともに、今後の更なる発展について展望した。

これを要するに、配位化合物の一種である MOF に関して、その自己組織化の初期段階を系統的に明らかにする計算法を確立するとともに、その計算法の有用性を実在する MOF へと応用することで実証した。また、キュバン型錯体のメタンの水酸化反応に対する触媒作用について、その理解と設計指針の構築を行った。これらは、化学分野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（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。