

審査の結果の要旨

氏名 黒木 彩香

本論文は『Theoretical studies on the reaction path of hydrogen transfer with many-body effects (水素移動反応の多体効果を考慮した反応経路に関する理論的研究)』と題し、本文は第1章から第6章からなる。多くの自由度が関与することで反応機構が複雑化する水素移動反応に関連した研究の結果をまとめている。多体効果の影響を調べるためにダイナミクスに着目し特徴的な現象を見だしそれを電子状態の変化の観点から解析した研究、より一般的にその結果を解釈し、水素脱離触媒反応の反応機構の解明へ適用した研究について述べている。

第1章では、プロトン移動反応ならびに水素移動反応の重要性について述べている。プロトン移動反応はさまざまな化学反応の素反応のひとつであるが、反応経路は他の自由度と強く相互作用するケースが多いため、その反応メカニズムを明らかにすることが、周囲の電子構造や反応を明らかにすることにつながるということを述べている。また、プロトン移動反応の多体効果による影響は第一原理分子動力学計算によって調べられており、様々な系において構造的な特徴とプロトン移動反応との関連が明らかにされてきたことを説明した上で、構造のパラメータを電子状態に換言することがより汎用的な解釈につながる可能性を示し、本研究の重要性について述べている。

第2章では、解析に用いた理論について述べている。多体効果を考慮するために用いた第一原理分子動力学計算と、そこから得られる系の幾何的情報を電子状態の情報で説明するために用いた化学結合論について説明している。また、第一原理分子動力学計算から得られる各ステップの構造について連続的に定められる電子密度を結合と結びつける理論である *Atoms in Molecules* と、電子密度解析の理論についても述べている。

第3章では、第一原理分子動力学計算を用いて、分子骨格の自由度とプロトン移動反応の強いカップリングがみられる系を解析した結果について述べている。プロトネイテッドベンゼン $C_6H_7^+$ をモデル系として採用し、基底状態における分子内プロトン移動反応について、ベンゼン骨格が反応経路に与える影響を考察した結果を述べ、遷移状態付近に安定構造のようなものが動的に存在すること、分子面に垂直な方向の骨格振動による支配が大きいことを示している。さらに、その振動から炭素に形成される分子軌道が sp^2 混成軌道に近いものであるか sp^3 混成軌道に近いものであるかを調べることによっ

て、隣り合う炭素に sp^2 混成軌道が形成されたとき、移動するプロトンはそれらの炭素からはじかれてどの結合にも結合せず、遷移状態付近で振動を続けるという現象が起こるということを説明している。

第 4 章では、水素貯蔵材料として注目されているアンモニアボラン NH_3BH_3 の水素脱離反応について述べている。希少金属を用いた触媒反応が多く報告される中、近年報告された POCOP ピンサー型鉄触媒による水素脱離の、アンモニアボランから一分子の H_2 を放出する反応において、熱的評価と中間体の構造、配位子異なる触媒の活性の差異について考察している。また、アンモニアボランはエタンと等電子であることから、第 3 章で明らかにした混成軌道の組み替えとプロトン移動との関係に着目し、触媒分子へのプロトン移動反応が起こりやすい構造を示すことにより、遷移状態での官能基の役割について述べ、配位子を基軸に活性の差異について説明している。

第 5 章では、第 3 章と第 4 章の関連性についてまとめるとともに、分子骨格の自由度とプロトン移動反応との強いカップリングはトンネル効果を引き起こす可能性があることを述べている。そして、第 4 章ではプロトン移動の反応機構に着目することによって、周囲の配位子の反応経路への影響を説明できることを述べている。また、反応が起こる空間を広げることによって反応障壁が小さくなるという本研究の結果は、他の POCOP ピンサー型配位子をもつ触媒反応においても適合することを述べている。

第 6 章は総括であり、本論文の結果をまとめ、 sp^2 混成軌道に囲まれた場においてプロトンが動的に安定化するのと同様の電子状態下であれば一般的に見られうる現象であること、多くの自由度の影響を受ける水素移動反応のメカニズムを解析することによってそれらの自由度のふるまいが明らかになり、それが反応の制御にもつながるということ結論づけている。

以上のように本論文は、広くあらゆる場で起こるプロトン移動反応について動的に生じる特徴的な現象を明らかにし、その特徴に着目することによって水素脱離触媒を一例に反応制御に関する着眼点を示したものである。本論文で得られた理論的知見は、さまざまな多体効果が影響する水素移動反応のメカニズムに関する解釈と触媒設計等の反応経路のデザインに寄与し、理論化学及び化学システム工学に大きく貢献するものであると判断される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。