

# 論文審査の結果の要旨

氏名 山中 正浩

本論文は八章から構成されている。第一章では、構造及び反応機構研究における有機銅(III)錯体の重要性について述べられている。

第二章、第三章では、有機銅アート錯体の反応機構研究における構造及び相対エネルギーに対する計算レベルと化学モデルの評価について述べられている。有機銅アート錯体の反応機構研究における最適な計算方法は B3LYP であり、銅に対する基底関数は、全電子基底関数及び相対論効果を含んだ有効内核ポテンシャルが適していることを明らかにしている。また、実験値との定量的な比較の際にはリチウムへの溶媒和、有機銅アート錯体の置換基を考慮することが必須であることを明らかにしている。

第四章では、混合型有機銅アート錯体の共役付加反応における求核置換基選択性の検討について述べている。ダミー配位子をはじめとする多くの置換基において、求核性置換基選択性はリチウム-置換基間の静電相互作用に由来する有機銅(III)錯体の熱力学安定性の差によって制御されており、置換基がビニル基、シリルメチル基では例外的に有機銅(III)錯体の速度論的反応性の差によって求核置換基選択性が制御されることを明らかにしている。

第五章では、有機銅アート錯体の共役付加反応におけるルイス酸添加効果の検討について述べている。ルイス酸 MX 添加による反応加速は、反応基質の活

性化のみならず，有機銅(III)錯体がルイス塩基部分 X により安定化され，ルイス酸部分 M により速度論的に活性化されることにより発現することを明らかにしている。これはルイス酸による有機銅(III)錯体の直接的活性化といえる新しい概念である。

第六章では，トリアルキル銅(III)，銀(III)，金(III)錯体の還元的脱離反応の検討について述べている。有機銅(III)錯体では四配位構造，有機銀(III)，有機金(III)錯体では三配位構造の遷移状態を経て還元的脱離する事を明らかにし，その要因を Kohn-Sham 軌道解析により明らかにしている。

第七章では，Pauson-Khand 反応の検討について述べている。Pauson-Khand 反応はアルケン挿入，CO 挿入，還元的脱離からなり，不可逆なアルケン挿入段階で位置及び立体位選択性が決定している。また反応過程において，コバルト-コバルト結合を介した協同作用により，反応中心に静電的な影響を与える事を明らかにしている。

第八章では求核置換基選択性，ルイス酸加速効果，Pauson-Khand 反応を二核金属間の協同効果の観点から総括している。

なお，本論文の第二章は，森聖治氏，稲垣昭子氏，中村栄一氏との共同研究であり，第五章は森聖治氏，中村栄一氏との共同研究であるが，論文提出者が主体となって検討を行ったもので，論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって，博士（理学）を授与できると認める。