

氏名	清 水 瀬 し みず きよし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 350 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	小員環化合物の電子状態と反応性に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 米澤貞次郎 教授 福井謙一 教授 新宮春男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、小員環化合物に関する電子状態の計算結果にもとづき、その物理化学的諸性質および反応性について検討したもので、2編11章から成っている。

第1編では、単環状飽和炭化水素に関する諸性質のうち、特に三員環にみられる不飽和な性質に注目し、その電子状態にもとづく考察を行なっている。

まず第1章においては、小員環化合物の電子状態を計算する分子軌道法が満足しなければならない条件について述べ、この論文中で、主として用いた拡張ヒュッケル法の概略と ASMO SCF 法の概略が記述されている。

第2章では、三員環から六員環のシクロアルカンおよびそれらの塩化物およびメチル置換体の電子状態を比較することによって三員環は、電子親和力に富み、励起エネルギーも小さく、環全体の電子吸引力が大きいなどの諸性質が説明されており、三員環が飽和化合物であるにもかかわらず、むしろ不飽和化合物に類似していることが、明らかにされている。

第3章では、三員環の不飽和な性質をさらに検討するため、プロトン化シクロアルカンの安定な立体配置を検討し、プロトン化エチレンの電子状態と比較している。その結果、プロトン化シクロプロパンでは、プロトンが環平面内に存在する立体配置が、もっとも安定となることを示している。

さらに、シクロプロパン環の共役能について検討するため、シクロプロピルベンゼン、ビニルシクロプロパンおよびシクロプロピルメチルケトンについて、それぞれ、二種の立体配置(非 bisect 型と bisect 型)の電子状態を検討し、これらの化合物は、bisect 型立体配置をとるとき、三員環の不飽和基との共役能は大きく、実験事実を説明しうることが明らかにされている。

また、不安定中間体として、シクロプロピルメチルカチオン、ビシクロブトニウムカチオンおよびトリシクロブトニウムカチオンについても考察を加えている。

第4章では、モノ置換シクロアルカン類の S_N2 型置換反応における反応機構ならびに相対反応性につ

いて理論的に考察しており、三員環では、置換反応よりも、開環付加反応の生じやすいこと、およびその反応は五員環で早く、三員環でおそいという実験事実と一致する結論が得られている。

第5章では、メチレンシクロアルカンおよびシクロアルカノンの π 軌道エネルギー、電子分布およびASMO SCF法による励起エネルギーの計算値から、三員環においては、exo部の二重結合部分と環とが π 共役し難いが、シクロプロパノンにおける酸素の孤立電子対は、環ともっとも相互作用しやすいという、結論を導いている。

第6章では、環状オキソド、環状スルフィドおよび環状イミンに関する物理化学的性質が論じられ、ヘテロ三員環では、C—C結合よりもC—X結合間に不飽和性が局在することを明らかにしている。

また、ヘテロ環化合物の水素結合能についても検討を行ない、三員環では水素結合能が小さいなどの実験事実を説明している。

さらに、プロトン化ヘテロ三員環の安定な立体配置を考察し、塩基性および酸性触媒系中における開環反応についても検討を行なっている。

第II編には、未だ合成されていない化合物を含めた多縮合環化合物について、その物理化学的諸性質と反応性に関する考察をまとめたものである。

第1章では、環骨格内に三員環を含む多縮合環化合物について、立体配置の違いと環骨格の安定性、およびこれらの化合物に共通してみられる不飽和な性質が論じられている。

第2章においては、特に興味ある化合物として、ビシクロ〔1.1.0〕ブタンをとりあげ、ASMO SCF法と拡張ヒュッケル法による計算から、ビシクロブタン環の安定な立体配置を決定し、拡張ヒュッケル法の全電子エネルギーがASMO SCF法の全エネルギーの傾向と一致する理由についても考察している。

さらに、ビシクロ〔1.1.0〕ブタン環は、橋頭炭素原子間に π 型の結合が存在することを種々の考察より明らかにし、この電子分布からビシクロブタン環にみられる、特異な物理化学的諸性質を説明している。

第3章では、環骨格内に四員環および五員環を含む多縮合環化合物について、安定な立体配置およびその物理化学的性質の論議がなされている。たとえば、ビシクロ〔2.2.0〕ヘキサン環は、ビシクロ〔1.1.0〕ブタン環のような不飽和な性質を有しないことなどが示されている。

また、これら化合物の光塩素化反応について、フロンティア電子密度により実験事実を説明し、環状化合物の水素引抜き反応による反応性は、一般の飽和炭化水素に認められている。

第3級水素>第2級水素>第1級水素の順序は、必ずしも当てはまらないことを確めている。

第4章は、環骨格内に四員環を含む多縮合環化合物として、ビシクロ〔1.1.0〕ペンタンおよびビシクロ〔2.1.1〕ヘキサンの安定な立体配置を検討し、さらにその電子分布から、C¹³—H結合定数、H—H結合定数などを考察している。

さらに、橋頭置換ビシクロ化合物の加溶媒分解反応について、そのカチオンの電子状態を比較することによって、橋頭炭素間に安定な相互作用を生じる、ビシクロ〔1.1.1〕ペンタン環およびビシクロ〔2.1.1〕ヘキサン環は、環開裂反応を伴うが、ビシクロ〔2.2.2〕オクタン環およびビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン環は、環骨格を保持したまま、反応が進行することを明らかにしている。

第5章は、六員環を含む多縮合環化合物として、アダマンタンを基準に選び、他の多縮合環化合物の軌道エネルギー、C—CおよびC—H結合の性質、反応性を比較することによって、環の安定性を論じており、アダマンチルカチオンの非結合炭素間の相互作用の存在を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

小員環化合物の示す特異な性質に関する従来の量子化学的研究は、これら化合物の大部分が σ 電子系であることもあって、部分的な考察にとどまり、不明の点が多く残されている。

本論文はすべての価電子を考慮する分子軌道法にもとづき、これら小員環化合物の σ 電子状態を計算し、その物理化学的性質との関連を論じたものであって、主なる成果は次の通りである。

(1) 拡張ヒュッケル法に半経験的 ASMO SCF 法を併用して、数多くの三、四、五、六員環シクロアルカン、それらのハロゲン、およびメチル置換体などの電子状態を計算し、それらの電子親和力、イオン化ポテンシャル、遷移エネルギー、結合のs性などを検討して、三員環化合物の特異性を明らかにすると共に、その特異性は、環平面内にあるp原子軌道間の π 型共役と密接な関連を有することを指摘した。

(2) シクロプロパンのプロトン付加が環平面におこる事実、シクロプロピルベンゼン、ビニルシクロプロパン、シクロプロピルメチルケトンの安定な分子配置が、これらの置換基とシクロプロパン環が直角な方向をなす、ビセクト型であること、および一連のメチレンシクロアルカン、シクロアルカノンの置換基と環との共役能における三員環化合物の示す特異性などがいずれも、上述の環内 π 型共役との関連で説明されることが明らかになった。

(3) クロル置換シクロアルカン類の SN_2 型置換反応の遷移状態の模型について、分子軌道法による計算を行ない、その最低空軌道の電子分布、全電子エネルギーなどの考察から、三員環では置換反応よりも開環付加反応が起りやすいこと、また五員環化合物の反応性ももっとも大きいことが理論的に説明された。

(4) 環状オキシド、環状スルフィド、および環状イミンの孤立電子対に注目して水素結合能の理論的な検討を行ない、とくにプロトン化ヘテロ三員環の安定な立体配置と、酸性触媒中の加水分解反応の結合開裂位置との間に関連性があることを明らかにした。

(5) 環骨格内に、三、四、五、または六員環をふくむ多縮合環化合物の構造と、その全エネルギーとの関連を詳細に検討することによってその安定性を理論的に明らかにすると共に、ビジクロ〔1.1.0〕ブタン環における橋頭炭素原子間の π 結合とその物理化学的性質との関連、各種の多縮合環化合物の反応性などに関し、いくつかの興味ある結論を導いた。

以上要するに本研究は小員環化合物の電子状態を分子軌道法を用いて計算し、これらの化合物の分子構造、特異な物理化学的性質、反応性などをその電子状態との関連において明らかにしたものであり、学術上はもとより、工業上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。