

氏名	稲垣都士 いながきさとし
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第425号
学位授与の日付	昭和50年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科石油化学専攻
学位論文題目	Application of Orbital Interaction Theory to Stereoselective Organic Reactions (立体選択的有機反応への軌道相互作用理論の応用)
論文調査委員	(主査) 教授 福井謙一 教授 多羅間公雄 教授 岡本邦男

論文内容の要旨

この論文は、有機反応における立体選択性の説明に対して軌道相互作用の理論を応用した結果を述べたものであって、9章よりなっている。

第1章は、一重項酸素分子とエチレンとの(2+2)環式付加における相互作用エネルギーおよび結合生成の様相を、いくつかの反応経路モデルについて、電子配置間相互作用を用いる摂動法、半経験的CNDO/2法、および拡張ヒュッケル法によって検討し、エチレンの二つのp軌道と酸素の一つのp軌道とができるだけ重なり、これと平行するいま一つの酸素のp軌道がどきるだけ遠ざかるペルエポキンド様直交型三中心相互作用のモデルが、すくなくも反応初期においてもっとも確からしいことをみだし、最高被占軌道および最低空軌道を用いる特定軌道間の相互作用の理論から予測されるところに合致する結論をえたことを述べたものである。

第2章においては、一重項酸素と類似の挙動を示すベンザインとエチレンとの反応に関して、前章と同じく、いくつかの反応経路のモデルにつき、拡張ヒュッケル法によって結合生成の容易さを検討した結果、この場合も前章で考えた三中心モデルに対応した反応経路が有利であることを確かめている。

第3章は、一重項酸素とエチレンとの付加反応に関して第1章でその有利性のみいだされた三中心モデルに対応する反応経路について、CNDO/2法により、ポテンシャルエネルギー面を画き、このモデルは、両分子がかなり接近するまで他より安定であるが、明確なエネルギー極小を示さず、ペルエポキンド様構造に対応して、準中間体ともいふべき傾斜の緩かな部分をもつことを明らかにしたものである。なお、配置間相互作用を用いる摂動法により、エチレンとエチレンの相互作用系における類似の三中心モデルと比較して電荷伝達配置の重要性が大きいことを明らかにし、三中心モデルの有利性は、反応分子間の電子供与性・受容性関係に密接に関連することを確かめている。

第4章においては、エチレンと二酸化炭素、およびエチレンとホルムアルデヒドとの(2+2)環式付加反応について、配置間相互作用を用いる摂動法およびCNDO/2法によるポテンシャルエネルギー面を用

い、前3章と同じく、三中心モデルの経路の有利性を確かめた。

第5章においては、前4章でえられた知見をもとにして、オレフィンと一重項酸素の反応における反応形式のオレフィン置換基による相違を説明している。すなわち α -メチル- β -メトキシスチレンと一重項酸素との反応において、メトキシ基がフェニル基に対してトランスの位置にある場合とシスの場合とで全く異なる生成物を与える事実が、三中心モデルにおける酸素分子とメトキシ酸素の孤立電子対との分子間相互作用によって説明されることを明らかにし、さらに、このような補助的効果は、1,2,3,4-テトラヒドロカルバゾールと一重項酸素との反応において、ジケトン体のみが生成することの説明にも好都合であるとしている。

第6章においては、多配置間相互作用を対象とする高次の摂動論を用い、“擬励起”および“逆説的軌道相互作用”なる新概念を導入して、電子受容性・供与性の隔たった分子間の熱反応、たとえば(2+2)環式付加、トルエン誘導体とテトラシアノキノジメタンとの反応、インドール誘導体とテトラシアノエチレンとの反応などが、しばしば電子受容性・供与性の差の小さい分子間の光励起反応の場合に相当した生成物を与えるという事実を説明し、この種の特異な反応性質を理解する一般則を導いている。

第7章は、二分子間の反応性に及ぼす第三物質の影響、すなわち触媒の作用を究明するため、三体間の配置間相互作用に関する理論を導入した結果を述べたものである。すなわち、三体間の有利な相互作用の条件を、三体の三つの特定軌道間の環式相互作用における位相関係を用いて表現し、遷移金属触媒の関与する挿入、環化、オレフィン不均化、リガンド再結合、環状炭化水素の開環、骨格異性化、水素転移、酸素分子の活性化など、多くの実験例において、この条件がみたされていることを確かめている。

第8章においては、ノルボルネンおよびその関連化合物、ビシクロペンテン、5-置換シクロペンタジエン、置換アセチレンなどの不飽和化合物における非等価な付加反応方向に対する選択性を、軌道混合則を用いて説明している。

第9章は、各種の環状アゾ化合物の熱および光誘起窒素脱離反応における立体選択反応の実験結果を、特定軌道の相互作用の理論にもとづいて整理し、それらを統一的に解釈した結果を述べたものである。

論文審査の結果の要旨

有機反応における立体選択性は、多種多様にわたり、その理論的解釈は近年長足の進歩をとげたというもののなおその本性の明らかでない経験事実は数多い。この論文はそのいくつかをとりあげ、軌道相互作用の立場から解釈しようとしたものである。

一重項酸素分子は、オレフィンとの熱的四員環形成反応において立体保持の生成物を与えるが、その経路を詳細に検討した結果、ペルエポキソド様直交型の三中心相互作用がもっとも確からしいことをはじめてつきとめた。この構造は、反応がかなり進むまで保持されて準中間体的挙動を示すが、のち特定軌道間の相互作用によって四員環形成に導かれるとする。

さらに、オレフィンと各種の電子受容性の不飽和化合物との付加反応について検討した結果、上記三中心相互作用は、穏和な条件下でおこる熱的四員環形成に共通の有利な経路に対応することが結論された。このモデルに基礎を置けば、反応形式に及ぼすオレフィン置換基の効果の説明が可能となり、上記機構は

このことによっても支持される。この種の三中心モデルは、著者とほとんど時を同じくして、ベンザインとエチレンとの反応につき Hoffmann により、またケテンとエチレンとの反応につき Sustmann により、それぞれ独立に提唱された。

著者は、前述した一連の反応が協奏反応と二段反応との中間的性格をもつと同時に、また基底電子状態の反応と励起状態の反応との中間的性格をもつことに着目し、これは、電子受容体・供与体間の熱反応においては分子間の電子伝達に媒介される分子内励起構造の混入が重要となることによると考え、三配置間相互作用の理論を展開してこの考えを定式化した。その結果、一定の条件下では、熱的に光反応と同型式の反応が起りうることを認め、これを“擬励起”となづけるとともに、その反応に際して決定的な役割を演ずる特定軌道間の相互作用を“逆說的軌道相互作用”と呼び、上記条件に関する一般則を実験事実を用いて検証したが、この考えは、今後有機化学における多くの分野に影響を与えると予想される。

上記理論に用いられた三配置間相互作用の理論は、著者により三体相互作用の理論にとり入れられたが、これはたがいに反応している二つの分子に及ぼす第三分子の効果、とりもなおさず触媒作用の理論を軌道相互作用の立場から最初に一般的に定式化したものといえる。この方法により、遷移金属錯体の関与する多種の触媒反応の機構がはじめて統一的に説明された。この三体軌道相互作用の理論は、単に触媒反応のみならず、今後複雑な有機反応性の理解に広汎な応用をもつものと推測される。

さらに著者は、有機化学で従来満足な説明の与えられなかった面非対称オレフィンの立体選択の方向とその原理を、軌道混合則を用いてはじめて一般的に説明した。さらに各種のアゾ化合物の窒素脱離反応における立体選択則を整理し、統一ある説明を与えた。

これを要するに、この論文は、従前有機化学ならびに触媒化学の領域において立体選択の本性が明らかでなかった多くの経験事実に統一的解釈を与えることに成功したもので、今後広く化学反応性の理解に役立つものと信ぜられる。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。