

氏 名	湊 敏 みなと つとむ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 531 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 1 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	STUDIES ON ORBITAL INTERACTIONS IN CHEMICAL REACTIONS AND CHEMICAL COMPOUNDS (化学反応および化学物質における軌道相互作用に関する研究)

(主査)
論文調査委員 教授 福井 謙一 教授 米澤貞次郎 教授 岡本邦男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、化学反応および化学物質の二、三の性質の説明に当って、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、3部に分け、10章よりなっている。

第1部は、二つの化学種間の軌道相互作用に関するもので、5章よりなっている。第1章は、1,3-双極付加反応型の相互作用におけるエチレンとジアゾメタンの間の結合形成機構を論ずるため、全系の波動関数を両分子の SCF 軌道を用いた電子配置関数の積の重ね合わせで表わす方法を取り、両分子間の結合生成の非同時性につき軌道相互作用の見地から研究したものである。

第2章では、二つの遊離基のおおのの SCF-UHF 軌道を用いた配置関数の積の重ね合わせでそれらの相互作用を記述する方法を定式化し、相互作用エネルギーを各種類に分解し、とくに交換エネルギーの符号と電子数との関係を実例を挙げて論じ、さらに二つのメチル基の間の相互作用に応用した結果を述べている。

第3章は、二つの遊離基の再結合と不均化の反応につき、前章の方法を適用したものである。メチル基とエチル基からプロパンが生ずる再結合と、メタンとエチレンが生成する不均化との両反応につき、それらの反応経路の本性の相違点を明らかにする目的で、相互作用エネルギーおよび相互作用による電子分布の変化を求めている。

第4章においては、第2章の方法を、二つのペルオキシ基の間の相互作用に応用している。ヒドロペルオキシ基、一級、二級、三級アルキルペルオキシ基、アシルペルオキシ基のおおののにつき、その反応経路の特徴を論じ、軌道相互作用の立場からこれを説明している。

第5章は、軌道の対称性からは不利とされる1,3-アルキル転位が、隣接軌道の助けにより、立体選択的に起る事実を、軌道相互作用の立場から説明したものである。

第2部は、化学的相互作用に対する局在軌道の応用に関するもので、3章よりなる。第1章においては、メチル基がエチレン二重結合に付加する経過を、エドミストン-ルーデンベルグの局在軌道を用い

て論じ、旧結合が消滅して新結合が生成し、同時にスピンのメチルからエチレン炭素に移る模様を示し、それらの過程にとって重要な軌道相互作用について論じている。

第2章は、対称性から不利とされる1,3-シグマトロピー反応が、転位端での立体配置を保持しながら転位する機構を、1,2-転位のくりかえしと考え、これに遷移状態附近での補助的な軌道相互作用を併せ考えることにより説明したものである。

第3章においては、アンモニアのホルムアルデヒドへの付加における結合交換のありさまを論じ、アンモニアの孤立電子対が、カルボニル酸素においてトランス側に移動する理由を軌道相互作用の考えで説明し、これが不飽和結合への求核付加における一般的傾向であることを示した。

部分に第3部は、分子を二つの部分に分割し、その間の軌道相互作用をしらべることによって、既述の方法を分子構造の問題に適用したもので、2章よりなる。

第1章では、INDO法を用い、異員環化合物にみられる特異な混成状態を説明し、第2章では、拡張ヒュッケル法およびSTO 4-31G法を用い、フッ化炭素化合物の結合距離のちがいを説明している。

論文審査の結果の要旨

化学現象の統一的理解に役立った有機電子説は、主として分子内の電子密度の分布と移動に注目するが、近年になって、電子軌道の概念に頼る方法が発展した。この論文は、化学反応および分子構造の諸問題が、軌道相互作用の方法によって、いかに説明されうるかを明らかにしようとしたものである。

著者は、まず化学反応の経路や本性を論じるうえに、軌道相互作用の考え方が有効であることを、いくつかの具体例を用いて示した。環状付加における二つの結合生成の同時性の問題については、従来から実験的に論議があったが、著者はエネルギーおよび電子分布の計算から、二つの結合は協奏的に生成するが全く同時に生成するものではないことを示し、軌道相互作用の考えでこれを説明した。またビスアリル型共役の存在下におけるスプラ-1,3-アリル転位の協奏性を、軌道相互作用の方法により巧妙に解明した。

著者の方法がとくに力を発揮したのは、二つの遊離基のあいだにおこる反応である。従来このような系を記述する信頼しうる方法はほとんど知られていなかったが、著者は二つの孤立遊離基の軌道を用いて作った配置関数の重ね合わせで反応系を記述する方法をはじめて定式化し、二つの遊離基のあいだのもっとも重要な反応である再結合と不均化の反応経路の特質と本性を明らかにするとともに、自動酸化の停止過程の一つであるペルオキシ基同士の反応の機構をしらべた。その結果、アルキル基の不均化に際し、水素を受けとる側は電子受容的、水素を与える側は電子供与的に働らくことを見いだし、またペルオキシ基の構造のちがいによる自己反応形式の相違を説明しているのは有機化学上興味がある。なお、遊離基同士の反応における電子交換の相互作用の意義、ならびに電子の相互非局在化の重要性を量的に明らかにした。

さらに著者は、化学結合や孤立電子対などの化学的概念に直接結びつく局在軌道の方法を適用して、化学反応にともなう結合の生成・消滅のありさまを研究した。まず、メチル基のエチレンへの付加の過程において、新しい炭素炭素結合をつくる二つの局在軌道がいかなる機構で形成されるか、また、メ

チル基のスピンがいかにしてエチレン炭素に移動するか、エチレンの二重結合がメチル基の付加によりどのようにして一重結合化するかを軌道等高線図で表現し、軌道相互作用の立場でこれを説明した。

1,3-シグマトロピーのスプラ転位反応は、軌道対称性の見地から、議論の多い反応であるが、著者は、これをラジカル性1,2-転位の継起が補助的な軌道効果に助けられて起るとして実験結果を満足に説明した。さらにアミンのカルボニルへの付加において、電子対がカルボニル酸素においてアミン孤立対に関してトランス側に現われることを示し、実験事実を裏付けた。

著者の方法は、分子間の相互作用のみならず、分子内の相互作用、すなわち分子構造の問題にも同様に有効に適用されることが分った。これは分子を二つの片に分割してその間の軌道相互作用をしらべることにより行なわれた。これにより、小員環化合物の炭素の特異な結合角、フッ化炭素水素の特異な結合距離の変化などが都合よく説明された。

これを要するにこの論文は、新しい理論的手段を用いてその本性の明らかでなかった多くの実験事実満足な説明を与えたもので、その手法は、今後化学反応および分子構造の広い分野に適用され、有用性を発揮するものと信ぜられる。

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。