

氏 名	藤 本 博 ふじ もと ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 153 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 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 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	A THEORETICAL STUDY ON THE STEREOSELECTION IN CHEMICAL REACTIONS (化学反応における立体選択に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 井 謙 一 教 授 新 宮 春 男 教 授 米 沢 貞 次 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は化学反応における立体選択の現象を理論的に説明したもので10章よりなっている。

第1章においてはまず2つの分子の接近による相互作用に基づく安定化エネルギーを量子化学的に分析し、適当の近似をおくことによってこれがいわゆるクローン相互作用，電荷伝達相互作用，および分極相互作用の各項に分けられるが，このうち化学反応における配向および立体選択に大きく寄与するのは，多くの場合電荷伝達相互作用の項であるとして，著者の採用する理論的立場を明確にしている。

第2章においては分子軌道の対称性に関する一般理論を述べ，それが立体選択の理論にいかに関連するかを論じている。電荷伝達相互作用がとくに重要となる電子供与性の分子と電子受容性の分子との相互作用においては，前者の最高被占分子軌道と後者の最低空分子軌道との重なりとの関係が，第1章に述べた安定化エネルギーの大きさに重要な寄与をすることを明らかにし，両者のあいだの化学的相互作用は，この両軌道の重なりと大きい位置と方向におきるという基本原理に理論的根拠を与えている。この場合非環式相互作用においてはこの原理は配向を規定し，環式相互作用においては立体選択の方向を規定することになる。著者はいわゆるパイ電子の環式相互作用を例にとりあげ，基底状態相互作用と励起状態相互作用とに分けて電子環を構成する電子数と立体選択の方向とを関係づけるいわゆる立体選択則を，最高被占軌道と最低空軌道との対称性の関係に基づく著者の方法を用いて導いている。

第3章においては第2章に述べた電子環式相互作用における立体選択則を各種の化学反応に適用した結果が述べられている。すなわちディールス・アルダー型付加反応，1,3-および1,4-双極的付加反応，オレフィンの環式二量化および環式付加反応，カルベンおよびナイトレンの二重結合への付加反応，プロトン化およびホウ水素化反応，芳香族炭化水素の二量化および分子内環化反応，分子内水素移動反応，クライゼンおよびコープ転位反応，共役鎖状オレフィンの環化反応，不飽和オレフィンの開環反応，不飽和環状イミンの脱イミン反応，環状スルホンの脱スルホン反応などの諸反応において，経験的に知られた立体選択則が，最高被占軌道と最低空軌道の対称性を用いる第2章の方法から統一的に導かれること

を立証している。また著者は電子環式共役におけるメウビス環の問題、およびスピロ共役の問題をもとりあげて著者の方法による独自の説明を与えている。

第3章において論じられた電子環式相互作用の実例は、主としてパイ軌道の共役鎖よりなる電子環の場合が多いが、必ずしもすべてそうではなかった。第2, 3章の理論において主役を演じた軌道対称性は、パイ軌道よりなる場合のそれであったから、この意味で理論は完全ではなかった。そこで著者は第4章において一般の電子環を対象とし、そこに第3章に与えたと同じ立体選択則がなりたつことを数学的に明らかにし、前章の所論に明確な理論的基礎を与えている。

第5章においては、混成変化を伴う化学反応のあるものは、これをあたかもシグマ部分とパイ部分とのあいだの相互作用とみなすことによって、その立体選択の方向を前述の著者の方法を用いて論じうことを示している。このようにして非環式二中心相互作用における1, 2-トランス付加, 1, 2-トランス脱離, アリル転位を伴う二分子求核的置換反応における1, 3-シス相互作用などにおける立体選択性を説明しているほか、多くの類似反応の立体選択の方向を予言している。なお著者は、本章においてとられた理論的方法に関連して、共役炭化水素のシグマ・パイ相互作用の容易さを表わす理論的尺度を定義し、多くの炭化水素について数値的にこれを求めてその付加反応の容易さと結びつけている。

第6章においては遷移金属の関与する環式相互作用の安定性の問題を、最高被占軌道と最低空軌道の対称性を用いて論じている。2つのエチレン型不飽和結合がP-シグマ型に正形状の相互作用に入ること、第2章の立体選択則により熱的には禁制されているが、これにd軌道をもつ金属原子の相互作用が加わると許容されることになる。著者は実験的に知られた置換エチレンのタングステン化合物による不同化反応がその例であろうと推定している。またシクロオクタジエンと塩化ロジウムあるいはニッケルとの錯体の形成が、同様に最高被占および最低空両軌道の対称性により理解されるとしている。さらにマンガン酸あるいは過マンガン酸アニオンおよび四酸化オスミウムのオレフィンへの環式付加が、同様に軌道の対称性の関係から理解されることを主張している。

第7章においてはクライゼン転位およびコープ転位における遷移状態の立体配座の問題を論じ、遷移状態における軌道の重なりによる安定化エネルギーを求める方法によって、コープ転位において椅子型遷移状態が舟型より安定であること、ビニローグ型コープ転位においてエンド型遷移状態がエキソ型より安定であること、クライゼン転位あるいはアリルビニルエーテル転位およびバラクライゼン転位において椅子型遷移状態が舟型より安定であるべきことを結論し、定量的計算結果を付して実験例と比較している。

第8章においては求核的二分子反応における立体選択の問題を論じている。いわゆる β -脱離反応において、いわゆるトランス脱離の選択性が知られ、またザイツェフ則なる経験則が知られているが、著者はこの問題を塩基によるプロトンの求核的引抜における配向の問題としてとりあつかい、いくつかのハロゲン化炭化水素についてその最低空軌道における各水素原子の valence inactive population の値により説明することに成功している。この際最低空軌道における離脱求核基と炭素とのあいだの結合次数は大きい負値を示し、この反応の協奏的性格に対応するとしている。なお2-エキソクロルノルボルナンの β -エキソ水素の大きい選択性も上述の方法により説明されるとしている。さらに二分子求核的置換反応についても、ハロゲン化アルキルを例にとりその最低空軌道がC-C-L結合に大きく局在して大きい負の結合次

数を示すこと、 α -炭素における最低空軌道の稠度はアルキル基がエチル、イソプロピル、*t*-ブチルの順に小さくなっていることなどの事実が実験結果をよく説明するとしている。なお同様の方法をカルボン酸アルキルエステルの塩基性加水分解反応に適用し、塩基性試薬がカルボニル炭素を攻撃しアシル-酸素結合が切断されるという経験事実を説明している。

第9章は炭化水素分子の等価でない水素原子のラジカル試薬による引抜反応にたいする選択性をノルボルナンを例にとって論じている。なお炭化水素ラジカルのラジカル端の炭素原子が必ずしも正確には sp^2 型ではなく、平面からずれ、そのために平面の上下の等価性が失われ、立体選択の原因が生じうることがノルボルニルを例にとり、拡張ヒュッケル法を用いて論じている。

第10章は直接立体選択の問題を論じたものではなく、第8章で用いた valence inactive population の値が反応性の尺度として用いられる理論的根拠を明らかにし、また第9章において拡張ヒュッケル法により分子の安定核配置を論じたことにたいして理論的説明を与えたものである。

論文審査の結果の要旨

空間的に非等価な反応経路にたいする選択性、すなわち立体選択の問題が量子化学的に説明されるようになったのはきわめて新しいことに属する。すなわち軌道対称性と選択性の関係が最初に論じられたのは1963年、また電子環式反応におけるウッドワード・ホフマン則が提出されたのは2年のちである。著者はこれらはほとんど時を同じうしてこの問題にとり組み、反応分子の最高被占軌道と最低空軌道の重なりを基礎とする独自の方法により、環式付加、環式二量化、環化および開環、分子内水素移動などのいわゆる電子環式反応における立体選択性を共通の理論的基礎に立って説明し、ウッドワード・ホフマン則を包含するより適用範囲の広い一般選択則を導出するとともに、理論的解釈に関してとかく問題の多かったウッドワード・ホフマン則に明確な基礎を与えている。そのほか著者は、シグマ・パイ相互作用をともなう反応、すなわち付加、脱離、置換、異性化などの反応性および立体選択性を、あたかもシグマ部分とパイ部分とのあいだの化学反応と考えることによって解釈しようとする新しい方法を提出し、また脱離、置換、加水分解などの求核的二分子反応における配向性および立体選択性を定量的に論じる方法を初めて確立し、さらに炭化水素ラジカルのラジカル端の炭素原子の平面型からのずれがその立体選択的付加の原因となりうることを指摘したほか、クライゼン転位、コープ転位などの反応における遷移状態にたいして知見を加え、あるいは遷移金属の関与する相互作用および錯体形成などの問題にも理論を応用している。

これを要するに本論文は、有機化学の広汎な分野においてこれまで経験的に知られた立体選択反応のほとんどすべてに対して統一的な理論的説明を提供するとともに、遷移状態に対する知見および反応機構にたいして重要な示唆を与え、さらに触媒作用などの問題にも応用をはかったものであって、学術上はもちろん、実際上も貢献するところが大きい。

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。