

氏 名	おおもと きよ ゆき 大 本 清 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1800 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Theoretical Study of Orbital Interactions in Organic Molecules and in Organic Reactions

(有機分子と有機反応における軌道相互作用に関する理論的研究)

(主査)

論文調査委員 教授 藤 本 博 教授 田 中 一 義 教授 植 村 榮

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、化学相互作用の局所的特性の解明をめざして導出した新たな軌道相互作用の考え方をを用いて、有機分子の構造と有機反応における分子の活性を制御する因子を明らかにするとともに、精密量子化学計算の結果とルイス酸、ルイス塩基の硬さや超共役などの化学の基本概念を結びつけることを目的として研究した結果をまとめたものであり、序章と本論5章および結語からなっている。

序章では、有機分子の構造と反応性を議論するうえで量子化学的方法が必須であり、とりわけ軌道相互作用の考えが有用であるとしている。

第1章では、シラシクロブタン環をもつアリルシランがシラシクロブタン環をもたない他のアリルシランに比べてアルデヒド類に対する反応性が大きい理由について検討している。非経験的分子軌道法を用いて計算した結果が実験事実を再現することを見出し、C-Si-C結合角を固定した仮定の系についても解析を行った結果、結合角と活性化エネルギーの間に緊密な相関があることを見出している。さらに、射影反応軌道の方法を応用することにより、小さなC-Si-C結合角がケイ素中心の電子受容能を高め、これがアリルシラシクロブタンの高い反応性につながることを明らかにしている。

第2章では、第1章と同じ観点から、シラシクロブタン環の有無がエノキシシランのアルデヒド類に対する反応性におよぼす影響について検討している。射影反応軌道の方法による解析を行い、ケイ素中心のルイス酸性はエノキシシランと対応するアリルシランにおいてほぼ同様であることを示している。この結果に基づき、エノキシシランが対応するアリルシランに比べてアルデヒド類に対して高い反応性を示すのは、末端C-C二重結合の電子供与能がエノキシシランにおいて高いことに起因すると結論している。

第3章では、アリルホウ素化合物のアルデヒド類に対する反応性が、ホウ素中心の補助基によって大きく変化する理由について考察している。射影反応軌道の方法により求められたホウ素中心のpz軌道の電子受容能が、実験的に示されている反応性および非経験的分子軌道計算によって求められた活性化エネルギーと良い相関を示すことを明らかにしている。さらに、空反応軌道のホウ素中心上への局在化率が反応性に大きな影響をおよぼすことを明らかにし、大きな活性をもつ新規反応剤を設計する指針となる反応性の尺度を新たに提案している。

第4章では、プロトンスポンジとよばれる一群の芳香族ジアミンが一般のモノアミン類に比べて非常に強い塩基性を示し、そのプロトン付加体の構造が非対称になる理由について解析を行っている。非経験的分子軌道計算が実験事実を再現すること示し、プロトン付加によって芳香族ジアミンがねじれ構造から平面構造に変化すること、水素結合の形成が強塩基性の原因であることなどを明らかにしている。さらに、相互作用フロンティア軌道法を適用することによって、プロトン付加体の非対称構造が窒素原子の孤立電子対軌道から形成される結合性軌道と反結合性軌道の軌道混合によって制御されることを示している。

第5章においては、有機分子の安定構造あるいは反応性を解釈するうえで重要な概念である超共役について、アノメリック効果を例に考察している。アノメリック効果を顕著に示すモデル化合物をとりあげ、分子を構成するフラグメント間に相互作用フロンティア軌道の方法を適用することによって、アノメリック効果の原因となる分子内超共役を表す軌道相互作用を見出している。さらに、この軌道相互作用による安定化エネルギーの大きさを定め、分子の安定配座を決めるうえで分子内超共役が重要な寄与をしていることを定量的に示している。

結語においては、本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機分子の安定構造と有機反応における分子の活性を支配する軌道相互作用について研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. シラシクロブタン環を有するアリルシランが他のアリルシランよりもアルデヒドに対して高い反応性を示す理由を非経験的分子軌道法を用いて検討し、前者においてはケイ素中心の電子受容能が大きいこと、それがシラシクロブタン環の小さなC-Si-C角に起因することを明らかにした。

2. 上に得られた結論がエノキシシラン化合物にもあてはまることを示すとともに、エノキシシラン化合物が対応するアリルシラン化合物よりアルデヒドに対して高い反応性を示す理由が、末端C-C二重結合の電子供与能の差にあることを明らかにした。

3. アリルホウ素化合物のアルデヒドに対する反応性が補助基に依存して大きく変化する理由を考察し、反応性がホウ素中心の電子受容能に支配されることを明らかにするとともに、活性の高い反応剤を新たに設計する指針となる理論指数を提案した。

4. プロトンスポンジ化合物の強い塩基性がプロトンとジアミンの2個の窒素との間の強い水素結合によってもたらされるが、プロトン付加体の安定構造は軌道相互作用によって制御されることを明らかにした。

5. アノメリック効果について考察し、分子内超共役を表す軌道相互作用を見出した。さらに、この軌道相互作用の大きさを定量的に示した。

以上、要するに本論文は、相互作用の局所性を考慮する新しい軌道相互作用理論により分子の安定構造と反応性を制御する要因を明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年1月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。