

氏 名 (本 籍) 大 橋 重 典 (岐阜県)

学 位 の 種 類 博 士 (工学)

学 位 記 号 番 号 甲 第 139 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 13 年 3 月 24 日

専 攻 物質工学専攻

学 位 論 文 題 目 Control of Molecular Conformations by the Hypercoordination
and the Orbital Phase

(超配位および軌道位相による分子立体配座の制御)

学位論文審査委員 (主査) 教 授 稲 垣 都 士

(副査) 教 授 加 藤 晋 二 教 授 川 村 尚

助教授 石 田 勝

論 文 内 容 の 要 旨

分子構造の理解や予測は、その分子の物性や反応性の理解や予測をする上で大変重要である。特に立体配座は、有機化学において基本的かつ重要な概念の一つである。本研究は、立体配座の安定性を超配位および軌道位相理論を用いて解明および予測し、理論計算によって検証を行った研究成果をまとめたものであり、全 6 章により構成されている。

第 1 章は緒言であり、立体配座の歴史、重要性を概観したものである。

第 2 章は、超配位の原因を解明し、1,4 超配位を用いて、アンチ配座に比べ相対的に安定なゴーシュ配座の設計を行っている。超配位が、配位する原子の孤立電子対から、高周期元素のつくる結合の反結合性軌道への電子非局在化によることを解明している。この超配位を用いて、 $EX_nCH_2CH_2Y$ ($EX_n = SiR_3, PR_3$; $Y = OR, NR_2$) の相対的に安定なゴーシュ配座の設計を試みている。Si および P の置換基 X に、特に Cl のような電子求引性置換基を用いると、 σ^*_{EX} 軌道のエネルギー準位が低下するため、超配位がより効果的になり、ゴーシュ配座が相対的に安定となることを予測し、理論計算によって確認している。

第 3 章は、ブタンとテトラシランの立体配座の安定性を解明し、オリゴシラン誘導体の相対的に安定なゴーシュ配座や重なり配座、排他的に安定な重なり配座を設計している。テトラシランはブタンに比べて、配座異性体間の相対的安定性や回転障壁が小さい。その原因を結合間の相互作用を解析することによって明らかにしている。ブタンおよびテトラシランは、それぞれビシナル CH 結合間およびビシナル SiSi 結合間の反発を避けるために、アンチ配座が安定となることを明らかにしている。ブタンにおけるビシナル CH 結合間の反発よりも、テトラシランにおけるビシナル SiSi 結合間の反発が小さいために、配座異性体間の安定性や回転障壁が、ブタンに比べてテトラシランでは小さくなることを明らかにしている。さらに $SiH_3SiH_2SiH_2OH$ では、テトラシランで見られたビシナル SiSi

結合間反発が無くなるため、ゴーシュ配座が安定となることを予測し、理論計算によって確認している。 $\text{ClSiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{OH}$, $dl\text{-ClSiH}_2(\text{OH})\text{SiHSiH}(\text{OH})\text{SiH}_2\text{Cl}$ では、1,4超配位によって重なり配座が安定な配座となることを、 $\text{ClSiH}_2(\text{OH})_2\text{SiSi}(\text{OH})(\text{SiH}_2\text{Cl})_2$ では重なり配座が唯一の安定配座となることを予測し、それぞれ理論計算によって確認している。

第4章では、 α -および β -置換エナミンおよびビニルエーテル誘導体における立体配座の安定性を、軌道位相の連続則を用いて予測している。エナミンやビニルエーテルにおいて、 α および β 位に CH_2X 基 (X :電子求引基)を導入したとき、 α 置換体では $-\text{n}_Y-\pi_{\text{CC}}-\sigma_{\text{CH}}-\pi^*_{\text{CC}}$ 環式軌道相互作用の、 β 置換体では $-\text{n}_Y-\pi_{\text{CC}}-\sigma^*_{\text{CX}}-\pi^*_{\text{CC}}$ 環式軌道相互作用 ($\text{Y} = \text{N}, \text{O}$) の軌道位相が連続するため、 α 置換体ではシンペリプラナー配座が、 β 置換体ではアンチクリナル配座が、それぞれ安定であると予測している。実際、 $\text{X} = \text{F}$ では、 α 置換体ではシンペリプラナー配座が、 β 置換体ではアンチクリナル配座がそれぞれ安定であることを理論計算によって確認している。

第5章では、ビス置換アルキン誘導体の立体配座の安定性を、軌道位相の連続則によって予測している。ビス置換アセチレン誘導体において、 XCCY では平面配座が、 XCCX および YCCY では直交配座が安定であると軌道位相理論より予測している (X :電子求引基、 Y :電子供与基)。この予測を $\text{X} = \text{CHO}$, $\text{Y} = \text{NH}_2$ を用いて理論計算によって確認している。さらに超原子価化合物($\text{R}_2\text{ECCSiF}_4$: $\text{R} = \text{NR}_2$, CRO)における配座異性体の安定性について、アセチレン部分が5配位ケイ素のエカトリアル位を占めるエカトリアル異性体の方が、アピカル異性体より安定であり、アミノ置換体では窒素の孤立電子対とエカトリアルの σ^*_{SiF} 軌道が、同じ π_{CC} 結合と相互作用する配座が、ホルミル置換体ではホルミル基の π^*_{CO} 軌道とエカトリアルの σ^*_{SiF} 軌道が、異なる π_{CC} 結合と相互作用する配座が安定であると予測し、理論計算によって確認している。

第6章は、第2章から第7章までの研究結果を総括したものである。

論文審査結果の要旨

分子の構造の理解や予測は、その分子の物性や反応性の理解や予測をする上で大変重要である。特に立体配座は基本的かつ重要な概念の一つである。本研究では、立体配座の安定性を超配位および軌道位相理論を用いて解明および予測し、理論計算によって検証を行った研究成果をまとめたものである。

1,4超配位を用いることによって、アンチ配座に比べ、相対的に安定なゴーシュ配座を設計している。超配位が、孤立電子対から高周期元素のつくる結合の反結合性軌道への電子非局在化によることを解明している。この超配位を用いて、 $\text{EX}_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{EX}_n = \text{SiR}_3$, PR_3 ; $\text{Y} = \text{OR}$, NR_2) の相対的に安定なゴーシュ配座の設計を試みている。Si および P の置換基を、特に Cl のような電子求引性置換基を用いると、 σ^*_{EX} 軌道のエネルギー準位が低下するため、超配位がより効果的になり、ゴーシュ配座が相対的に安定となることを予測し、理論計算によって確認している。

テトラシランはブタンに比べて、配座異性体間の相対的安定性や回転障壁が小さい。その原因を結合間の相互作用を解析することによって明らかにしている。ブタンおよびテトラシランは、それぞれビシナル CH 結合およびビシナル SiSi 結合間の反発を避ける

ために、アンチ配座が安定となることを明らかにしている。ブタンにおけるビシナル CH 結合間の反発よりも、テトラシランにおけるビシナル SiSi 結合間の反発が小さいために、配座異性体間の安定性や回転障壁がテトラシランではブタンに比べ小さくなることを明らかにしている。さらに $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{OH}$ では、テトラシランで見られたビシナル SiSi 結合間反発が無くなるため、ゴーシュ配座が安定となることを予測し、理論計算によって確認している。 $\text{ClSiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{OH}$, $dl\text{-ClSiH}_2(\text{OH})\text{SiHSiH}(\text{OH})\text{SiH}_2\text{Cl}$ では、1,4 超配位によって重なり配座が安定となることを、また $\text{ClSiH}_2(\text{OH})_2\text{SiSi}(\text{OH})(\text{SiH}_2\text{Cl})_2$ では重なり配座が唯一の安定配座となることを予測し、それぞれ理論計算によって確認している。

α -および β -置換エナミンおよびビニルエーテル誘導体およびビス置換アルキン誘導体の立体配座の安定性を、軌道位相の連続則によって予測している。エナミンやビニルエーテルにおいて、 α および β 位に CH_2X 基 (X: 電子求引基) を導入したとき、 α 置換体では $-\text{n}_Y-\pi_{\text{CC}}-\sigma_{\text{CH}}-\pi_{\text{CC}}^*$ 環式軌道相互作用の、 β 置換体では $-\text{n}_Y-\pi_{\text{CC}}-\sigma_{\text{CX}}-\pi_{\text{CC}}^*$ 環式軌道相互作用 (Y = N, O) の軌道位相が連続するため、 α 置換体ではシンペリプラナー配座が、 β 置換体ではアンチクリナル配座がそれぞれ安定であると予測している。実際、X = F では、 α 置換体ではシンペリプラナー配座が、 β 置換体ではアンチクリナル配座がそれぞれ安定であることを理論計算によって確認している。ビス置換アセチレン誘導体において、XCCY では平面配座が、XCCX および YCCY では直交配座が安定であると軌道位相理論より予測している (X: 電子求引基、Y: 電子供与基)。この予測を X = CHO, Y = NH_2 を用いて理論計算によって確認している。さらに超原子価化合物 RCCSiF_4 において、アピカル異性体に比べエカトリアル異性体が安定であり、R = NH_2 では窒素の孤立電子対とエカトリアル SiF 結合が同じ π_{CC} 結合と、R = CHO では π_{CO} 結合とエカトリアル SiF 結合が異なる π_{CC} 結合とそれぞれ相互作用する配座が安定であることを予測し、理論計算によって確認している。

以上の成果はドイツの国際化学誌、アメリカ化学会発行の化学誌に 2 編の論文として公表されており、1 編の論文は投稿中、また 1 編の投稿論文がほぼ完成している。従って申請者の博士研究成果として十分評価できるものと判定する。

最終試験結果の要旨

平成 13 年 1 月 30 日学位論文の内容を中心として、試問を行った結果、合格と判定した。