

氏名（本籍）	池田博隆（滋賀県）
学位の種類	博士（工学）
学位記号番号	甲第138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	Electron Pair Bond Model for Transition States and Hypervalent Molecules (遷移状態および超原子価分子の電子対結合モデル)
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

近年の急速な計算機の発達に伴い、分子や化学反応の性質を支配する電子の働きを量子化学計算によって明らかにする試みが盛んに行われている。分子および遷移状態の電子構造の解析に用いられてきたカノニカル分子軌道は、化学結合、すなわち電子対結合の概念には程遠く、これまで築き上げられてきた有機化学の諸理論を活用できなかった。近年、分子の電子構造を電子対結合の相互作用として解析するための「分子の結合モデル」が提案され、その有用性が確認されている。本研究では、遷移状態や超原子価分子の性質を電子対結合の相互作用として解析するための「遷移状態および超原子価分子の電子対結合モデル」を提案し、種々の分子および遷移状態に適用し、その有用性を実証した。

遷移状態の電子対結合モデルとその応用 分子の平衡構造と同様に遷移状態に結合があるものと考え、分子軌道計算によって得られる遷移状態の電子構造を、電子対結合軌道によって表し、電子対が結合性軌道および非結合性軌道を占めるように結合軌道を最適化し、結合軌道間の相互作用を評価した。

結合モデルをディールスーアルダー反応、コープ転位、電子環状反応、および[1,5]-シグマトロピー転位の遷移状態に適用し、反応点のジェミナル位の σ 結合の関与を明らかにした。これらペリ環状反応の環状遷移状態において、反応点のジェミナル結合のうち、環内側の σ 結合が電子供与性であるほど、環外側の σ 結合が受容性であるほど、反応が進行しやすいことを明らかにし、ペリ環状反応におけるジェミナル結合関与の一般性を見出した。

対角化反応という新しい反応を定義し、四員環分子 1,2-ヘテラアゼチジン *N*-オキシドの反応を理論設計した。飽和環状分子の対角の位置にある原子間に結合を形成し、よ

り小さな環状分子を生成する反応を対角化反応と定義した。結合モデルの適用により、四員環分子の反応性が、遷移状態で形成されつつある三員環の環ひずみによって支配されることを明らかにした。

以前、メチルエーテル中、超塩基 (BuLi と t-BuOK) 存在下でインドールジアニオンのエチル化が起こることが見出された。そこで、メトキシメチルアルカリ金属 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{M}$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) の構造と反応を理論計算によって調べ、エチル化反応の機構を明らかにした。結合モデルの適用により、メトキシメチルカリウムおよびメトキシメチルリチウムがそれぞれ求核体および求電子体として働き、これら二分子間の求核置換反応により、まず 2-メトキシエチル金属が生じ、次に β 脱離によってエチレンが生成することでインドールジアニオンのエチル化が起こることを明らかにした。

超原子価分子の電子対結合モデルとその応用 超原子価原子上の結合をすべて電子対結合であると考え、分子軌道計算によって得られる超原子価分子の電子構造を、電子対結合軌道によって表し、電子対が結合性軌道および非結合性軌道を占めるように結合軌道を最適化し、結合軌道間の相互作用を評価した。

近年、超原子価原子を含む三員環が報告され始めている。そこで、ケイ素、リン、および硫黄原子を超原子価原子 (X) として含む未知の三員環 $\text{F}_n\text{X}-\text{Y}-\text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{S}$; $\text{Y} = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}$; $n = 2 \text{ or } 3$) の構造および安定性を理論計算によって調査し、電子対結合モデルの適用によって安定性を支配する因子を明らかにした。

五配位ケイ素およびリン原子を含む三員環の場合、アピカルとエカトリアル位に環結合をもつ異性体 A のみ平衡構造として存在し、エカトリアル位に二つの環結合をもつ異性体 B は、環ひずみが大きいため、擬回転の遷移状態となることを明らかにした。対照的に、四配位リンおよび硫黄原子を含む三員環では、ともに平衡構造であった。これは、X 上のローンペア (n_x) の効果により、五配位化合物よりも環ひずみが緩和されるためである。また、環ひずみの大きい異性体 B のほうが A よりも安定であった。A の不安定性は、 n_x とアピカル環結合の反発のためである。さらに、電気陰性度の大きいヘテロ原子 Y (= NH, O) をアピカル環結合に導入することによって n_x との反発が減少し、異性体 B よりも安定な異性体 A を設計できることを示した。

五配位化合物では、アピカル環結合に電気陰性度の大きいヘテロ原子 Y を含む異性体 A のほうが、エカトリアル環結合に Y を含む異性体 B よりも安定であることが分かった。四配位化合物では逆の相対的安定性を示した。五配位化合物では、Y 上のローンペアから X-F 結合への電子非局在化による安定化によって、四配位化合物では n_x とアピカル環結合の反発によって相対的安定性が支配されることを明らかにした。

その他 交差(1)と直鎖(2) σ 共役三重項ピラジカル (1: $\text{EH}_2-\text{EH}(\text{EH}_3)-\text{EH}_2$, 2: $\text{EH}_2-\text{EH}_2-\text{EH}_2-\text{EH}_2$, $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) の相対的安定性を軌道位相理論より予測し、理論計算によって検証した。二つのラジカル軌道 (p_E, q_E) とそのピシナル位の σ_{EE} (σ_{EH}) 結合間の環式相互作用 ($\overline{p_E-\sigma-q_E-\sigma^*}$) における軌道位相は 1 のとき連続し、2 のとき不連続である。したがって、1 のほうが安定であると予測され、理論計算によって支持された。また、結合モデルの適用により、2 よりも 1 の環式相互作用において電子非局在化が強く起こり、安定化をもたらすことが示唆された。

論文審査結果の要旨

近年の急速な計算機の発達に伴い、分子や化学反応の性質を支配する電子の働きを量子化学計算によって明らかにする試みが盛んに行われている。分子および遷移状態の電子構造の解析に用いられてきたカノニカル分子軌道は、化学結合、すなわち電子対結合の概念には程遠く、これまで築き上げられてきた有機化学の諸理論を活用できなかった。近年、分子の電子構造を電子対結合の相互作用として解析するための「分子の結合モデル」が提案され、その有用性が確認されている。本研究では、遷移状態や超原子価分子の性質を電子対結合の相互作用として解析するための「遷移状態および超原子価分子の電子対結合モデル」を提案し、種々の分子および遷移状態に適用し、その有用性を実証した。本論文は、これらの研究結果をまとめたもので、全 10 章により構成される。このうち、第 1 章および第 10 章は序論および総括にあたる。

第 2 章から第 5 章では、遷移状態の結合モデル法を考案し、ディールスアルダー反応、コープ転位、電子環状反応、および[1,5]-シグマトロピー転位の遷移状態に適用することによって、反応点のジェミナル位の σ 結合の関与を明らかにした。これらペリ環状反応の環状遷移状態において、反応点のジェミナル結合のうち、環内側の σ 結合が電子供与性であるほど、環外側の σ 結合が受容性であるほど、反応が進行しやすいことを明らかにし、ペリ環状反応におけるジェミナル結合関与の一般性を見出した。

第 6 章では、対角化反応という新しい反応を定義し、四員環分子 1,2-ヘテラアゼチジン N-オキシドの反応を理論設計した。飽和環状分子の対角の位置にある原子間に結合を形成し、より小さな環状分子を生成する反応を対角化反応と定義した。結合モデルの適用により、四員環分子の反応性が、遷移状態で形成されつつある三員環の環ひずみによって支配されることを明らかにした。

第 7 章では、メチルエーテル中、超塩基 (BuLi と t-BuOK) 存在下のインドールジアニオンのエチル化反応機構をメトキシメチルアルカリ金属 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{M}$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) の構造と反応を理論計算によって調べることで明らかにした。メトキシメチルカリウムおよびメトキシメチルリチウムがそれぞれ求核体および求電子体として働き、これら二分子間の求核置換反応により、まず 2-メトキシエチル金属が生じ、次に β 脱離によってエチレンが生成することでインドールジアニオンのエチル化が起こることを明らかにした。

第 8 章では、超原子価分子の結合モデル法を考案し、ケイ素、リン、および硫黄原子を超原子価原子 (X) として含む未知の三員環 $\text{F}_n\text{X}-\text{Y}-\text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{S}; \text{Y} = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}; n = 2 \text{ or } 3$) を設計し、結合モデルの適用によって安定性を支配する因子を明らかにした。五配位ケイ素およびリン原子を含む三員環の場合、アピカルとエカトリアル位に環結合をもつ異性体 A のみ平衡構造として存在し、エカトリアル位に二つの環結合をもつ異性体 B は、環ひずみが大きいため、擬回転の遷移状態となることを明らかにした。対照的に、四配位リンおよび硫黄原子を含む三員環では、ともに平衡構造であった。これは、X 上のローンペア (n_x) の効果により、五配位化合物よりも環ひずみが緩和される

ためである。また、環ひずみの大きい異性体 B のほうが A よりも安定であった。A の不安定性は、 n_x とアピカル環結合の反発によることを明らかにした。さらに、環内に窒素や酸素原子を導入した三員環の安定性についても検討している。

第9章では、交差(1)と直鎖(2) σ 共役三重項ピラジカル (1: $\text{EH}_2\text{-EH(EH}_3\text{)-EH}_2$, 2: $\text{EH}_2\text{-EH}_2\text{-EH}_2\text{-EH}_2$, $\text{E} = \text{C, Si, Ge, Sn}$) の相対的安定性を軌道位相理論より予測し、理論計算によって検証した。二つのラジカル軌道 (p_E, q_E) とそのピシナル位の σ_{EE} (σ_{EH}) 結合間の環式相互作用 ($\overline{p_E - \sigma - q_E - \sigma^*}$) における軌道位相は 1 のとき連続し、2 のとき不連続である。したがって、1 のほうが安定であると予測され、理論計算によって支持された。

以上の成果は、すでに米国化学会発行の化学誌、日本化学会英文論文誌、日本化学会英文速報誌および米国の国際化学誌に7報にわたり報告され、また1報が投稿中である。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した。

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。