

氏 名 (本 籍)	下 ^{しも} 村 ^{むら} 倫 ^{さとし} (東 京 都)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 652 号
学位授与年月日	平成元年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Intermolecular Interactions in Nucleophilic and Radical Reactions. Site-selectivity Analysis by Reaction Potential Map Method (求核反応とラジカル反応における分子間相互作用：Reaction Potential Map 法による位置選択性の解析)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学教授 理学博士 河 嶋 拓 治
副 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

論 文 の 要 旨

Reaction Potential Map (RPM)は分子のまわりに配置された相手試薬との分子間相互作用エネルギーを計算し、それを等エネルギー曲線として描いた図で、分子の化学反応性を一瞥して理解できる利点をもつ。RPM 法は静電ポテンシャル図法の改良として提案されたが、これまで求電子試薬との反応にだけ適用されていた。本論文は RPM 法を求核試薬との反応およびラジカル試薬との反応に適用できるよう RPM 理論を発展させ、具体例によってその有効性を示した。

本論文は 3 章より成る。第 1 章では研究が行われた背景と研究目的が述べられている。第 2 章では RPM 作成のための理論的方法が記述されている。まず二分子間相互作用エネルギーの一般式を摂動法で導き、次に相手試薬として +1 の電荷をもつ核と 1 個の軌道から成るモデル粒子を採用し、求核性モデル粒子、ラジカルモデル粒子に対する相互作用エネルギー式をそれぞれ導いた。相互作用エネルギーを図示したものが RPM であるが、その成分エネルギーとして静電エネルギー、交換エネルギー、分極エネルギー、電荷移動エネルギーも図示できるようにエネルギー分割を行った。分子軌道計算は abinitio 法を使用した。

第 3 章は計算結果と反応解析を含み 3 節に分けられている。第 1 節ではアクリル酸メチルへの求核反応を具体例としてとり上げ、分子平面より 1.8 Å 離れた平面に描かれた RPM とその成分エネルギー図をもとに反応性を解析した。その結果、実験で観測されている β 位炭素への反応位置選択性は静電相互作用では説明できず、分極相互作用と電荷移動相互作用によって誘起されることが明らか

かにされた。

第3章第2節では置換ベンゼンのラジカルによる置換反応の位置選択性を解析した。ベンゼン、アニソール、ニトロベンゼン、クロロベンゼンのRPMを解析した結果、電子供与性置換基をもつ置換ベンゼンでは、攻撃するラジカルが求電子的なものから求核的なものに性質を変えるにつれてメタ異性体の生成割合が増加すること、電子吸引性置換基をもつ置換ベンゼンでは、ラジカルが求核的になる程パラ異性体の生成が増加することが示され、実験事実が分子間相互作用の立場から理解された。

第3章第3節ではアレンのラジカル反応を解析した。RPMの解析によって末端炭素原子と中央炭素原子との反応性の違い、ラジカルの接近方向による反応性の違いを明らかにした。以上の計算結果にもとづき、RPM法が求核反応およびラジカル反応の位置選択性解析に有用であると結論した。

審 査 の 要 旨

化学反応性指標であるRPMは化学反応性に対して定性的ではあるが、一般性のある結論を与える。特にラジカル反応では静電相互作用が重要でないため、軌道相互作用を含むRPM法が有効であると期待された。本論文はRPM法を求核試薬との反応、およびラジカルとの反応に適用できるよう理論を発展させた。具体的反応例としてアクリル酸メチルの求核試薬との反応、置換ベンゼンのラジカル置換反応、アレンのラジカルとの反応をとり上げ、RPMとその成分エネルギー図を作成し、RPM法がこれらの反応の位置選択性の解析に有効であることを示した。この方法の有用性を確かめるには更に応用例を増やす必要があると思われるが、これまで適用範囲が限られていたRPM法を発展させて適用範囲を広げたことは高く評価することができ、理論化学に貢献するところが大きい。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。