

氏名(本籍)	小川寧之(東京都)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,764号		
学位授与年月日	平成9年10月31日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Theoretical Study of Structure, Stability, and Reactions of Trihalide Anions in Solution (溶液中におけるトリハライドアニオンの構造, 安定性及び反応に関する理論的研究)		
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	池田龍一
副査	筑波大学教授	理学博士	岡本健一
副査	筑波大学教授	理学博士	河島拓治

## 論文の内容の要旨

3個のハロゲン原子から成るトリハライドアニオンは、溶液中及び結晶中で直線構造を持ち、3中心4電子結合で安定化している超原子価化合物である。トリハライドアニオンは溶液中ではハロゲン分子とハライドアニオンに解離する状態と平衡にある。そのため、2種類以上のハロゲンが存在する溶液中では、種々のハロゲン化合物とイオンが存在し、それらが複雑な平衡系をつくっている。本論文は、拡張ボルン式を用いて溶媒効果をSCF計算に組み込んだ非経験的分子軌道計算、ab initio GB法を用い、各種トリハライドアニオンの溶液中における構造、安定性及び反応性について初めて系統的に解析した。

第1章の序論につづいて、第2章では等核トリハライドアニオン $X_3^-$  ( $X=F, Cl, Br, I$ )の構造と解離反応を解析した。まず最初に、気相中の系に対して計算を行って計算方法を吟味し、基底関数には分極関数および拡散関数の導入が必要であり、電子相関については特に軽いハロゲン種の計算で考慮する必要があることを確かめた。これらの結果に基づいて、本論文では計算方法としてMP2/MIDI4+\*またはMP3/MIDI4+\*法が妥当であると結論した。

気相中では $X_3^-$ は、ハロゲンの種類によらず、解離した状態 $X_2+X^-$ より安定で、解離エネルギーの大きさの順序はハロゲン原子が重いものほど大きくなる実験事実と一致した。このような傾向は、軽いハロゲン種では $X_3^-$ の結合長が短いため、3中心4電子結合に由来する両端のハロゲン原子の負電荷間の静電的反発が大きいことが原因である。水溶液中においては、電荷が両端の原子に分散する $X_3^-$ に比べて電荷が局在化する $X^-$ が大きな溶媒和エネルギーを得て安定化するため、解離エネルギーは大きく減少した。また、 $F_3^-$ は水溶液中では安定に存在しないことが正しく予測された。

第3章では、異核トリハライドアニオン $X_2Y^-$  ( $X, Y=Cl, Br, I$ )の構造と反応を解析している。XとYの2種類のハロゲンから成る全てのトリハライドアニオンの平衡を解析した。たとえば、 $Cl_2$ と $Br^-$ の反応は $Cl_2+Br^- \rightarrow Cl-Cl-Br^- \rightarrow Cl^-+Cl-Br \rightarrow Cl-Br-Cl^-$ の3段階で進行し、最安定の $Cl-Br-Cl^-$ が生成する。これは、中心に重い原子が入ったトリハライドアニオンだけが観測されている実験事実と一致し、負電荷を持っているCl原子が両端に位置するため $Cl-Br-Cl^-$ が安定になることが原因である。ハロゲン間で電荷が移動する反応、 $X_2+2Y^- \rightarrow 2X^-+Y_2$ は一段階では進行せず、中間体にトリハライドアニオンが存在する反応機構を提案している。

アルケンに対するハロゲンの求電子の付加反応は基本的な有機化学反応の一つである。この反応の初期過程で

は、まずアルケンとハロゲン分子とで錯体形成が起こり、続いてのハロニウムイオンとハライドアニオンへと解離する。ここで生成するハライドアニオンは未反応のハロゲン分子と反応して安定なトリハライドアニオンを生成することが可能である。第4章では、エチレンに対する  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrCl}$  の付加反応を取り上げ、エチレンのハロゲン化反応におけるトリハライドアニオンの役割を調べた。 $\text{Cr}_2$ 分子が付加する場合、錯体を形成する過程では溶媒の効果は小さいが、錯体がイオンに解離する過程は溶媒の効果を大きく受け、水溶液中では低い活性化障壁を越えて反応が進行することが示された。この反応において、トリハライドアニオンの生成が協奏的に起こることが、エチレンへのハロゲン付加を促進する原因となることが明らかにされた。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

この論文は、溶液中におけるハロゲン分子、ハライドアニオンおよびトリハライドアニオンに対して理論計算を行い、これら化学種間の溶液中における化学平衡を系統的に解析した。これらの系は溶液中で古くから知られているが、理論計算はごく限られた分子種にたいして、しかも気相中の分子種に対して行われていたにすぎなかった。この論文では、最近開発された溶媒効果を含む *ab initio* 分子軌道計算を適用し、溶液中でのハロゲン化学種の挙動を初めて明らかにし、溶液中の化学反応系が高い信頼性を持って解析できることを示した。理論化学分野の研究の発展に大きく貢献する論文である。F, Cl, Br, および I 原子からなる一連のトリハライドアニオンの構造、安定性、反応性、および、それらに対する溶媒の効果、ハロゲンの種類による違いなど、本研究で得られた結果は実験化学分野に貢献するところも大きい。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。