

氏名(本籍)	あ ずき まさ ゆき (富山県) 小 豆 正 之		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 2582 号		
学位授与年月日	平成13年3月23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	Ab initio GB Theoretical Study of <i>Cis-Trans</i> Isomerization Reaction of Azo Compounds in Solution (Ab initio GB法によるアゾ化合物の溶液中におけるシストランス異性化反応の理論的研究)		
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	新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授	理学博士	岡 本 健 一

論 文 の 内 容 の 要 旨

アゾベンゼンの熱的シストランス異性化反応は、反転モードで進行することが知られている。しかしながら、一方のフェニル基に電子供与基、他方のフェニル基に電子吸引基をつけたPush-Pullアゾベンゼンでは、極性溶媒中で反応速度が増大するという実験事実から、双極子遷移状態を通過する回転モードで進行する可能性があり、その反応機構が議論的となっている。この反応を理論的に研究するためには、溶媒の効果、特に溶媒の極性の効果を取り入れた計算が必要となるため、これまで理論研究が進んでいなかった。最近開発された溶媒効果を含むab initio GB法は、溶媒効果を拡張Born式によりSCF計算に組み込んだもので、溶媒の極性を反映した電子状態を容易に計算できる。本研究はab initio GB法を用いて3つの反応系の溶媒効果を解析し、溶液中におけるアゾ化合物のシストランス異性化反応機構を理論的に明らかにした。

第1章で研究の背景を述べた後、第2章では、アゾN=N2重結合に直接Push-Pull基をつけたモデル分子、メチルシアノダイアゼン(MCD)とジメチルアミノニトロダイアゼン(DAND)のab initio GB6-31G*計算を行い、Push-Pull基がアゾ2重結合の電子状態に与える影響を詳しく解析した。MCD, DANDの両者において回転モード遷移状態が最も大きな溶媒効果を受けることがわかった。エネルギー分割により溶媒による安定化エネルギーを解析したところ、回転モード遷移状態では溶液中での自己分極エネルギーが他の構造と比べて最も大きく、これが原因で最大の溶媒和を受けて安定化することが示され、溶媒による安定化の機構を明らかにした。

第3章では、代表的Push-Pullアゾベンゼンである4-ジメチルアミノ-4'-ニトロアゾベンゼン(DMANAB)のシストランス異性化反応の活性化エネルギーと反応機構に及ぼす溶媒効果を、RHF/6-31G//STO-3G計算により調べた。DMANABの溶液中におけるPull基側反転モード遷移状態は14.7kcal/molで、実験値9-17kcal/molと良い一致を示した。また、これは回転モードの20.7kcal/molより低く、反応はPull基側の反転モードで進行すると予測された。2次元エネルギー図を解析した結果、反転モードと回転モードの遷移状態は、ポテンシャル曲面上で障壁のない連続的な面となっていて、両モードの遷移状態の電子構造は本質的には同じであった。このことより、溶媒効果による回転モードの安定化と、電子の非局在化による反転モードの安定化との兼ね合いにより、反応経路が変化すると結論した。

第4章では、メチルイエロー(MY)とメチルオレンジ(MO)の酸触媒によるシストランス異性化反応機構

を ab initio GB/3-21G*法により解析した。水溶液中における MY と MO のシス体、トランス体、プロトンが付加したアンモニウムイオンとアゾニウムイオン、およびアゾニウムイオンにおけるシス-トランス異性化反応の遷移状態を、構造最適化を行って求めた。シス体ではアゾニウムイオンがアンモニウムイオンより安定であり、アゾニウムイオンにおけるシス-トランス異性化反応の活性化障壁は 7.6kcal/mol と小さいことなどから、水溶液中で酸触媒が関与するシス-トランス異性化反応の実験結果を説明できる反応経路を見いだした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、アゾ化合物の溶液中における熱的シス-トランス異性化反応について溶媒効果を含む ab initio 計算により解析した。モデル化合物を用いて溶媒効果の性質を解析し、DMANAB により Push-Pull アゾベンゼンで反応モードを解析し、メチルイエローとメチルオレンジの水溶液中での異性化反応に対する酸触媒の効果を解析し、アゾ二重結合周りのシス-トランス異性化反応に及ぼす溶媒の効果の全体像を明らかにした。対象とした分子のサイズが大きいため、計算レベルが必ずしも十分とはいえないが、溶媒効果を含めて反応の遷移状態を電子構造論に基づいて解析し、アゾ化合物反応過程において、溶媒の極性によって誘起される電子状態の変化を詳細に解析できたことは高く評価できる。

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。