

氏 名(本 籍)	稲 富 雄 一 (佐 賀 県)		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,859 号		
学位授与年月日	平 成 10 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	Theoretical Study of the Potential Energy Surface for the Isomerization Reactions of Quadricyclane Radical Cation (クアドリシ克蘭ラジカルカチオンの異性化反応ポテンシャル曲面に対する理論的研究)		
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	新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授	理学博士	安 藤 亘

論 文 の 内 容 の 要 旨

クアドリシ克蘭 (Q) はノルボルナジエン (N) の光異性化によって生成し、熱反応でNへ逆異性化するため、化学エネルギー貯蔵物質として注目されている。QからNへの反応はラジカルカチオンを経由して容易に進行するため、 $Q^{+\cdot}$ と $N^{+\cdot}$ ラジカルカチオンの反応性の研究が実験的に盛んに行われている。また、 $Q^{+\cdot}$ からシクロヘプタトリエンラジカルカチオン ($C^{+\cdot}$) への異性化反応も確認されている。ラジカルカチオンは一般に反応性が高く、中性分子に適用される軌道対称性保存則が適用できない。したがって、これらの反応を理論的に解析するためには、反応のポテンシャルエネルギー曲面を詳細に調べる必要があり、高精度の理論計算が要求される。この論文では、クアドリシ克蘭ラジカルカチオン $Q^{+\cdot}$ から起こる種々の異性化反応に対して信頼性の高い ab initio 分子軌道計算を行って反応経路と反応の遷移状態を明らかにし、 $Q^{+\cdot}$ の反応性の全体像を明らかにした。

第 1 章では計算方法と使用した基底関数についてまとめた。第 2 章では $Q^{+\cdot}$ と $N^{+\cdot}$ 、および異性化反応の遷移状態の構造を決定した。ウッドワード・ホフマン則の軌道対称性理論を考慮すると、この反応の遷移状態は C_{2v} より低い対称性を持つことがわかるが、本論文では C_1 対称性を持つ遷移状態が真の遷移状態として得られた。この遷移状態に対して固有反応座標 (IRC) 計算を行って、 $Q^{+\cdot}$ と $N^{+\cdot}$ を結ぶ反応経路の遷移状態であることを確認した。反応の活性化障壁として 12 kcal/mol が得られたが、この活性化障壁が低いため、Q の γ 線照射で生じた $Q^{+\cdot}$ が容易に $N^{+\cdot}$ へ異性化することが確認でき、 $Q^{+\cdot}$ を実験的に検知することが難しい理由が明らかとなった。

第 3 章では、 $Q^{+\cdot}$ の異性化反応の最終生成物の一つである $C^{+\cdot}$ の分子構造と電子構造を調べた。 $C^{+\cdot}$ は平面構造をもち、振動解析の結果、平面構造の折れ曲がり振動数が極めて小さく、分子の平面性はかなり緩く保たれていると結論された。

第 4 章では $Q^{+\cdot}$ から $C^{+\cdot}$ への異性化反応経路を詳細に検討した。 $Q^{+\cdot}$ から $C^{+\cdot}$ への反応経路は ESR 実験と半経験的分子軌道計算を基にして予測されていたが、エネルギー計算、ESR スペクトルの超微細結合定数 (hfcc) の計算はいずれも半経験的方法で行われており、その信頼性は乏しい。本論文では精度の高い理論計算を行い、ESR スペクトルの正しい帰属を行った。また、これまで考えられていなかった反応中間体を見いだし、その中間

体を経由する反応の遷移状態を決定した。これらの詳細な解析に基づいて、これまでに考えられていた反応経路に代わって、新規ラジカルを中間体とする $Q^{+\cdot}$ から $C^{+\cdot}$ への新しい反応経路を提案した。

第5章では、種々の $C_7H_8^+$ ラジカルのはfccを計算レベルと基底関数を変えて計算し、hfccの理論計算値を用いてラジカル構造を決定できるか吟味した。MP2法とDFT法によるプロトンhfccの計算値は基底関数によってあまり変化せず、実験値ともよく一致した。DFT計算では $\langle S^2 \rangle$ の値が理論値に近く、本論文で計算したhfccの値は信頼性が高いことが確認できた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

この論文は、代表的な有機ラジカルで多様な異性化反応を起こす $Q^{+\cdot}$ に対して信頼性の高いab initio計算およびDFT計算を行って、その異性化反応のポテンシャルエネルギー曲面を明らかにした。 $Q^{+\cdot}$ から $N^{+\cdot}$ への異性化は化学エネルギー貯蔵と変換の観点から重要な反応であり、また、 $Q^{+\cdot}$ から $C^{+\cdot}$ への異性化反応はラジカル化学の観点から重要である。この論文は、これまで明らかにされていなかったこれらの反応の遷移状態と反応経路を決定し、反応の全体像を初めて明らかにした。特に新規ラジカルカチオンを経由する新しい反応経路の提唱は大変興味深く、この予言に基づいた新しい実験研究計画をサポートするものである。したがって、本研究は理論化学の研究分野の発展に大きく貢献するばかりでなく、実験化学分野の発展に貢献するところが大きく、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。