



Title	Hybrid DFT Studies on the Mechanisms of Several Types of Organic Reactions via Chemical Reaction Indices
Author(s)	磯部, 寛
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44080
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	磯 部 寛
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 5 2 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Hybrid DFT Studies on the Mechanisms of Several Types of Organic Reactions via Chemical Reaction Indices (ハイブリッド密度汎関数法による幾つかのタイプの有機反応の反応機構と化学反応指数に関する理論的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 口 兆 (副査) 教 授 中 村 春 木 教 授 笠 井 俊 夫 教 授 福 住 俊 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Woodward-Hoffmann 則及び三重項不安定性により分類された四つの有機反応に対してハイブリッド密度汎関数法を適用し、反応機構の解明及び手法の有用性を調べることを目的とする。また、より深く反応を理解するために、自然軌道の占有数により化学反応指数を定義し、遷移状態や不安定中間体の化学的特性を理解するのに役立てた。本論文は主に 3 の部分に分けられる。第一は、本論文で使われる計算手法及び化学反応指数の理論的背景について簡単に述べられる。第二は、手法論に重点が置かれる。対称許容なブタジエンとエチレンの Diels-Alder 反応の協奏的及び非協奏的遷移状態の相対エネルギーを異なる手法により計算し、詳細に比較された。化学反応指数は異なる計算手法に対する共通の指標として用いた。ハイブリッド密度汎関数法は、CCSD(T)法や QCISD(T)法による相対エネルギーだけでなく化学反応指数も再現することが分かった。一方、フェニル基で置換された Diels-Alder 反応や Cope 転位についても調べられ、ハイブリッド密度汎関数法の巨大系への適応性が確認された。インフォメーションエントロピーは分子軌道の不安定性を解析するのに用いられ、ハイブリッド密度汎関数法の汎関数を選択するための基準となり、また、有効結合指数は系の屈曲性を反映し、ペリ環状反応の反応機構及び立体特異性の理論的考察をする上で役に立つことが分かった。第三の部分は、酸素分子が有機基質に付加することにより開始される、一連の対称禁制な (2+2) 反応の機構の解明が目的である。一重項酸素のエチレンへの付加反応は、気相中ではビラジカル中間体を経て反応が進行するが、溶液中では極性の大きい perepoxide 中間体が関与することが分かった。酸素とオレフィンの付加生成物であるジオキセタン類の発光反応機構についても、ポテンシャル面を求めることにより詳細に調べられた。これらの反応は、置換基の性質に大きく依存し、その結果、二つの異なる機構で進行する。単純なアルキル基で置換されたジオキセタンはビラジカル逐次機構で反応が進行することが分かった。この機構で分解するジメチルジオキセタンとテトラメチルジオキセタンの三重項励起状態の生成収率の違いについても分子軌道計算により説明された。一方、容易に酸化される置換基を有するジオキセタンは、分子内電荷移動により速やかに反応が開始することが分かった。この種の反応はメタ、パラの置換様式の違いにより一重項生成収率が大きく変化することが知られているが、その原因を配置間相互作用モデルを用いて合理的に説明することに成功した。最後に、ジオキセタン及びジオキセタン構造と一重項励起分子生成経路の関係をまとめ、ホタルやオワンクラゲなどの生体内発光現象

におけるジオキセタン構造の重要性について総合的に議論される。

論文審査の結果の要旨

本論文では、ラジカル性に着目したハイブリッド密度汎関数法によるアプローチにより、有機反応機構の遷移状態構造の詳細な解析を行っている。その結果、ペリ環状反応の理論的考察をする上で有用な指針を与え、計算化学の分野に置いて重要な貢献をした。また、吸熱的電子移動反応の遷移状態構造を初めて最適化し、これまで明らかにされていなかった反応機構に多くの知見を与えた。このような知見は電子移動反応の新しい側面として注目に値する。以上のように本論文は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。