

氏名	小西英之
	こにし ひで ゆき
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第192号
学位授与の日付	昭和45年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科燃料化学専攻
学位論文題目	A Theoretical Study on the Electronic Structures of Some Unstable Intermediates and Transition States (不安定中間体および遷移状態の電子状態に関する理論的研究)

論文調査委員 (主査) 教授 米澤貞次郎 教授 福井謙一 教授 新宮春男

論文内容の要旨

この論文は化学反応の不安定中間体および遷移状態の電子状態について、経験的および半経験的分子軌道法を用いて研究を行なった結果をまとめたもので、2編15章から成っている。

第1編では分子の電子状態の理論的研究において利用度の高い半経験的分子軌道法の改良および開発を行なった結果と、それらの方法の有用性と信頼度が論じられている。

まず第1章においては、半経験的方法の進歩の現状について考察が行なわれている。つぎに第2章において ω 法を導入することによる拡張ヒュッケル法の改良が試みられており、拡張ヒュッケル法では満足な結果が得られなかった孤立電子対を含む化合物において、イオン化ポテンシャル、軌道順序および電荷分布の計算結果が改善されることを示している。

第3章では、先に提唱されたすべての原子価電子を考慮した半経験的 ASMO SCF 法に、一中心交換積分を導入し、さらにコア共鳴積分を変形することによる改良を行ない、イオン化ポテンシャルの計算値が改善されること、および $n-n^*$ 、 $\sigma-n^*$ などの遷移における一重項、三重項の区別が可能となり、しかも実験値と良好な一致が得られることを示している。

また第4章においては、第3章で述べた方法の手続きを簡略化し、同時により大きな分子に適用できるように、一中心交換積分の場合を除き微分重なり無視 (Zero-differential overlap) の近似を採用して種々の化合物の計算を行なった。その結果、軌道エネルギー、遷移エネルギー、電荷分布および双極子能率の計算値は他のより厳密な方法や実験による結果とほぼ一致する結果が得られることが明らかとなり、この方法が定量的にもかなりの信頼度で用いられることが示された。

第2編は化学反応の不安定中間体および遷移状態の電子状態について、主に第1編で述べた方法によって研究した結果をまとめたものである。

第1章では拡張 Hückel 法、半経験的 ASMO SCF 法の適用の対象として不安定中間体および遷移状態についての序論が述べられており、つぎに第2章では、 Sn_2 型反応の遷移状態 $(\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{Cl})^-$ の電子

状態を炭素原子の 3s, 3p, 塩素原子の 3d などの外部軌道を考慮して計算し, 異常原子価を示す系では外部軌道の寄与が大きいことを明らかにしている。

第3章では, ベンザインおよびその関連化合物のナフタリン, シクロペンタインは炭素原子に局在した特殊な σ 軌道を持ち, しかもその軌道がそれらの分子の不安定性に密接な関連を有しており, また三重結合の場合と類似の性質を示す結合をもっていることが明らかにされた。ついで第4章では, ベンザインとともにヘタリンと呼ばれるピリダイン, ピリミダインおよびチオファインについて, 実験的に測定値のないこれらの中間体の結合原子間の距離の推定を, 新たに提唱した結合の長さとその結合エネルギーの尺度となる量との間の図式的関係を用いて行ない, また, ヘタリンにおいてもベンザイン, ナフタリンと類似の電子状態をもつことを明らかにするとともに, その反応性をも検討し, さらにヘタリンの最低三重項状態のエネルギーは一重項基底状態のエネルギーにきわめて近いという結果を得ている。

第5章においては, 閉殻電子構造をもつ約20種の求核および求電子試薬イオンを含むイオン中間体について計算を行ない, 理論的結果から導かれる反応性や反応中心が, 実験事実とよく一致することを明らかにしている。

また第6章では, プロトンによる摂動を受けた分子, あるいは不安定中間体の簡単な模型としてのプロトン化エチレン, および芳香族置換反応の中間体の典型的模型であるベンゼニウムイオンについて, 電子状態を検討することによってそれらのもつ特徴を明らかにしている。

第7章においては, ノルボルナジエンおよびノルボルネンの7-カチオンはそれぞれ中性分子の構造から変形していることが計算結果から導かれ, また, 正電荷の非局在化および橋かけ炭素原子と二重結合炭素原子との間の結合性相互作用の存在することが明らかにされ, いわゆる非古典カルボニウムイオンの概念についても検討が行なわれている。

さらに第8章では, ピリジンおよびジアジン類はプロトン付加によって σ および π 電子の分布が大きく変動し, すべての軌道の安定化がおこり, 遷移エネルギーとくに最低 $\pi-\pi^*$ 遷移エネルギーが小さくなることなどが示される。またプロトン化の方向についても検討を行ない, これらの化合物では分子面にプロトンがあって, 孤立電子対に付加がおこることが示されている。

第9章では, アミノピリジン類へのモノプロトン化は環の窒素原子におこり, ジプロトン化はまず環に, 次にアミノ基の窒素原子におこることを理論的に説明し, 同時にプロトン化に伴なう電子密度や軌道の変化を検討するとともに, 電子遷移の計算値が実験値とよく一致する結果が得られている。

論文審査の結果の要旨

化学反応機構を研究する理論的手段として, 反応の遷移状態および不安定中間体の電子状態を明らかにする量子化学的方法はきわめて重要であるにもかかわらず, 従来の分子軌道法は, その近似度, 信頼度に関し, 充分その要求を満足するものとは言い難い。

本論文において著者は従来採用されてきた π 電子近似を一步すすめて, すべての価電子を考慮する経験的, および半経験分子軌道計算法の改良, 開発ならびにそのプログラム化を行ない, これを不安定中間体および遷移状態の理論的研究に適用して, その妥当性の検討を行なった。主なる成果は次の通りである。

(1) 多原子分子に適用しうる SCF 分子軌道計算法の改良と開発, ならびにそのプログラム化に関して拡張ヒュッケル法に ω 法を導入し, イオン化ポテンシャル, 電子分布, 軌道順序を改良した。

またすべての価電子を考慮した半経験的 ASMO SCF 法において若干の積分を変更, 追加することにより, より信頼度の高い結果がえられることを見出した。さらにこの半経験的方法による計算時間を短縮するために Zero-differential overlap 近似を採用して, より複雑な分子についても近似のよい計算を可能にした。

(2) ベンザイン, ナフタリイン, ピリダイン, チオファインなどのいわゆるベンザイン型中間体についての計算を行ない, 隣接水素原子を有しない炭素原子間には, 環平面内に極大分布をもつ P 原子軌道間の π 型共役が存在して同結合に三重結合性を付与し, これら中間体の物理化学的性質を定める重要な因子となっていることを指摘した。また結合エネルギーの尺度となる量を新しく提案して原子間距離の推定に有用であることを示すと共に, 電子分布にもとづいてその化学反応性を説明しえた。

(3) 閉殻電子構造を有する低分子イオン中間体の電子状態を検討し, イオン試薬と考えられている中間体の電子分布, イオン化エネルギー, 電子親和力, 励起エネルギーなど化学反応の基礎となるデータを理論的に導いた。

(4) 7-ノルボルネニルカチオン, 7-ノルボルナジェニルカチオンの全エネルギーを計算し, その安定な立体配置を理論的に示した。すなわち 7-ノルボルネニルカチオンについては C_1 , C_7 , C_4 炭素原子の作る平面が対称位置より二重結合の方に約 15° 傾いた位置に極小を有する非対称ポテンシャル曲線がえられ, 7-ノルボルナジェニルカチオンについては約 10° 傾いた位置に極小をもつ, double minimum ポテンシャル曲線がえられた。そのポテンシャル障害は 0.75eV であることが示され, 妥当な結果であることが確かめられた。また非結合原子間にもかなりの相互作用が存在することを荷電分布, 結合エネルギーの尺度から示すことが出来た。

(5) ピリジン, ピリミジンなどのヘテロ環化合物, 各種アミノピリジンのプロトン付加によって生じる電子分布, 軌道エネルギーの変化を検討し, プロトン付加によって $n-\pi^*$ 遷移が短波長シフト, $\pi-\pi^*$ 遷移が長波長シフトし, 同時に $\pi-\pi^*$ 遷移の振動子強度が増大することなどを示した。またその全エネルギーの計算値にもとづきプロトン親和力を求めると共に, ヘテロ環化合物ではプロトン化が環平面内にひろがりをもつ孤立電子対に, その面内でおこること, またアミノピリジンではアミノ基よりも環内窒素原子にプロトン付加がおこりやすいことを明らかにしえた。

以上要するに本論文は σ 電子 π 電子 n 電子をもつ多原子分子の電子状態の信頼度の高い分子軌道計算法を開発し, 不安定中間体, 遷移状態の電子状態に関する計算結果から分子構造, 遷移エネルギー, 電子分布など反応機構解明に有力な知見を導いたものであって, 学術上はもとより, 実際上にも貢献するところがすくなくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。