

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 田 中 一 義<br>た なか かず よし   |
| 学位の種類   | 工 学 博 士   |
| 学位記番号   | 工 博 第 548 号   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 53 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 石 油 化 学 専 攻   |
| 学位論文題目  | <b>Studies on the Electronic Structures and Interactions<br/>of Molecular Systems and Aggregates</b><br>(分子並びに分子集合体の電子状態と相互作用の研究) |
| 論文調査委員  | (主査)<br>教 授 福 井 謙 一 教 授 岡 本 邦 男 教 授 米 澤 貞 次 郎   |

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、構造論・反応論にまたがる多くの化学事象の解明に対して、分子およびその結合体の系の電子状態およびそれらのあいだの相互作用に関する理論を応用した結果について述べたものであって10章よりなっている。

第1章は、原子・分子の遠隔相互作用の理論の基礎となる二次摂動エネルギーの上下界値を与える式を導き、それを水素原子の分極率および水素原子間の遠隔力の計算に応用した結果について述べたものである。

第2章では、水素原子とヒドリドイオンとの遠隔相互作用のウンセルドポテンシャルを閉じた形で求め、その表式を用いてこの遠隔力の本性を論じている。この閉じた表式を、原子間距離の逆べきで展開すると、その最初の数項は、従前から知られていた近似的多極展開式に対応することを示した。

第3章では、いくつかの中性分子と分子カチオンとの組み合わせにつき、分子間相互作用を論じ、最良の核配置を定めている。とくに電荷伝達相互作用の寄与の重要性を、配置解析の方法により論じている。

第4章は、ポリエンの分子内相互作用の結果、交差双環形成が起る可能性のあることを指摘し、その熱および光反応における立体選択の方向を、環式付加の場合と比較して論じ、実験結果と対応させたものである。

第5章においては、ピラジカル相互作用の本性が追究されている。一重項ピラジカルを特徴づける量が定義され、また一重項および三重項ピラジカルの反応性を論ずる手段を系統化することが試みられている。

第6章では、局所不規則性をもつ無限鎖ポリエンを例にとり、周期的分子配列に局所的な欠陥や不純物の影響が加わった場合の分子集合体の電子状態を理論的に取り扱う方法を提出している。

第7章においては、ニチ化二イオウ ( $S_2 N_2$ ) の二量化によって四チ化四イオウ ( $S_4 N_4$ ) の生成す

る反応を、軌道相互作用の見地から論じ、もっとも確からしい生成機構を指摘するとともに、生成物の分子形状についても論及している。

第8章は、前章の結果を基礎にして、二チッ化二イオウがチッ化イオウ巨大分子  $(\text{SN})_x$  に重合する機構、とくにその初期段階についての理論的研究をまとめたものである。まず、平面菱形およびいくつかの歪み型  $(\text{SN})_2$  分子、ならびに  $(\text{SN})_4$ 、 $(\text{SN})_6$  分子の電子状態をしらべた。 $(\text{SN})_2$  分子が歪むと、三重項ピラジカルの性質が現われ、これが重合の開始にかかわることを理論的に示唆している。

第9章では、一次元  $(\text{SN})_x$  巨大分子、およびそれと等電子系にあたる  $(\text{SCH})_x$  ポリマーを、強結合近似を用いて論じ、その電子状態、とくにバンド構造と導電性との関係について検討している。

第10章においては、前章の方法を用い、 $(\text{SN})_x$  分子鎖の鎖間相互作用をしらべた結果、どの結晶面内の鎖間相互作用が重要であるかを明らかにし、その相互作用の本性について論じている。また、エネルギーバンドの解析から、 $(\text{SN})_x$  以外の導電性高分子の分子設計の手段をも提示している。

### 論文審査の結果の要旨

近時、化学事象の理解を助けると同時に経験化学を推進する目的で理論化学の研究が行なわれることが多くなった。この論文は、化学の広い範囲にわたる諸現象の説明に、分子系の電子状態や相互作用の理論がいかに応用されるかを示すとともに、その結果が実際面でどのような意義をもちうるかを明らかにしようとしたものである。

著者は、まず、化学的相互作用の理解の基礎として分子間相互作用の理論において、いくつかの新しい結果をえている。すなわち、遠隔相互作用における二次摂動エネルギーの上下界の計算の改良法を導いたが、この方法は、たとえば二つの水素原子間に働く分散力の多極展開の係数  $C_6$  の上界値として従来えられた非経験値のいずれよりも良い値を与える。つぎに、アニオン系の相互作用の例として、水素原子とヒドリドイオンとの間の遠隔力のウンセルドポテンシャルを、初めて解析的な閉じた形で求め、級数解の発散の欠点を除くとともに、その遠隔力の成因に関する論議を可能にした。さらに、中性分子と分子カチオンとの相互作用系の最適核配置をしらべ、従来の古典的静電力理論の描像の適切でない点を指摘するとともに、中性分子からカチオンへの電荷伝達相互作用の重要性を明らかにし、一種の水素結合様相互作用が系の安定化に寄与しているとした。

次に、著者は、分子内の相互作用として、線状ポリエンの交差双環化とピラジカル相互作用の問題をとりあげた。著者の提唱した交差双環化の概念は、従来の環式付加の考えを適用したのでは説明できない反応生成物の立体化学の説明を可能にするものである。また、一重項ピラジカルの諸特性を定量化するとともに、一重項および三重項ピラジカルの反応性を系統的に論じ、多くの実験例を提示した。この方法は、一重項ピラジカルでは二つの不對電子軌道が重なる方向に変形が起り、三重項ピラジカルではこれらができるだけ遠ざかるように結合生成や分子変形が起るとすることをその基本とするもので、励起状態の反応性の論議にきわめて有用である。さらに、このようなピラジカルの変形理論は、基底状態の分子の結合交替の問題や、安定な分子形状の問題にも広く応用されることを示している。

さらに、著者は、分子集合体系の電子状態と相互作用の問題として、分子の規則的配列における局所

欠陥や不純物の影響を論じうる新しい方法を提唱するとともに、導電性高分子として近時注目されているチッ化イオウポリマー (SN)<sub>x</sub> の生成や性質の解明にとり組んだ。前者は、単位のくりかえしの系のプロット関数を各単位に局在するワニア関数に変換し、特定単位に局在するワニア関数のみに摂動論を適用するもので、界面触媒や化学吸着の理論に有効と考えられる。後者の研究において、著者は、まず前駆体 (SN)<sub>2</sub> が二量化して (SN)<sub>4</sub> となる過程を理論的に追求し、その結果を参考にして (SN)<sub>2</sub> から (SN)<sub>x</sub> を生成する機構を論じ、重合の開始を促す因子を示唆した。一方、強結合近似により、(SN)<sub>x</sub> ポリマーの電子状態およびエネルギーバンドの解析を行ない、従来提案されていた二種の核配置のうちの安定なものを推定した。さらに、ポリマー鎖間の相互作用を解析し、結晶面中の特定の面内における相互作用がとくに重要であることを主張した。また、エネルギーバンド構造を解析することにより、(SN)<sub>x</sub> 以外の導電性高分子を開発するための一つの考察材料を与えている。

これを要するにこの論文は、分子系の電子状態および相互作用の研究を通じて、多くの経験事実に対して今後の研究に役立つと思われる妥当な解釈を与えると同時に、実際的な問題を処理するための多くの新しい理論的手法を提供したもので、学術上、実際上寄与するところが多い。

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。