

氏 名	やま さき てる まさ 山 崎 輝 昌
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3542 号
学位授与の日付	平 成 12 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Theoretical Studies on Electronic Structures, Force Fields, and Reactivities of Molecules (分子の電子構造, 力場, 反応性に関する理論的研究) (主 査)
論文調査委員	教 授 藤 本 博 教 授 田 中 一 義 教 授 植 村 榮

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、非経験的分子軌道法を利用して分子の化学反応性、物性などを論じるうえで有用となる新たな化学の概念について研究した結果をまとめたものであり、序章と本論7章および結語からなっている。

序章では、理論化学計算の発達によって有機および無機分子の構造、反応性、物性などが実験に劣らない精度で予測可能になりつつあるが、多様な化学事象を理解し、関連する系の挙動を予測していくうえで、非経験的電子構造計算の結果を解釈するための方法論が本質的に重要であること指摘している。

第1章では、電子の非局在化に関わる非共有電子対の性質を相互作用軌道対の方法で解析した結果について論じている。相互作用軌道対は、軌道の局在化の程度や配向性において最高被占軌道(HOMO)や従来の局在化軌道よりも非共有電子対のもつルイス塩基性を適切に表現できることをピラジン分子などを例にして示し、相互作用軌道の軌道エネルギーは σ -HOMOよりも低いが、プロトンとの相互作用の強さは σ -HOMOよりも大きくなることを明らかにしている。相互作用軌道対の方法は、化学反応における反応体と試薬の相互作用を解析するのに適した軌道表現であり、仮想的試薬を用いることで非共有電子対などの性質を巧みに引き出せることを示している。

第2章では、求核置換反応によるオキシラン分子の開環反応を構造最適化と電子状態の解析により調べている。シス攻撃は交換斥力により遷移状態においてオキシランの3員環が大きく歪み、酸素—炭素結合の解離がより進んだ遅い遷移状態をとるために、トランス攻撃よりも活性化エネルギーが高くなることを示している。

第3章では、ワッカー反応を例にとり、遷移金属触媒の作用を相互作用軌道対の方法を用いて解析している。ワッカー反応では炭素—炭素不飽和結合に OH^- が付加する過程が律速段階であると考えられている。エチレンは求核試薬の攻撃を受けにくい、Pd(II)に配位することにより反応性が高められることを相互作用軌道対のポピュレーション解析により示し、Pd(II)に配位した状態では交換斥力が減少し、電子の非局在化が優位におこることを明らかにしている。

第4章では、オレフィン重合触媒の助触媒として有用なメチルアルモキシサン(MAO)化合物の働きについて反応のエネルギー論的観点から考察している。MAOは定形分子構造を有しないが、ルイス酸点の局所的な構造は限られていて、代表的な構造として隣り合ったアルミの2中心、3中心の場合についてClイオンとの結合の強さを評価し、酸素架橋の2中心サイトが強いルイス酸性を有することを見い出している。

第5章では、*ab initio*計算で得られるエネルギー諸量を用いて分子の精密な力場を求める方法について論じている。*ab initio*計算を利用することで有機分子、無機分子の区別なく容易に力場パラメータを決定し、MD計算などに利用できる。本研究では特異値分解により効率よくパラメータを最適化する手法を開発し、Hessian Biased Force Field(HBFF)による力場開発に応用している。特異値分解を利用することにより、力場の有するエネルギー項が分子の物性を表現するうえで十分かどうかを判定する2つの指標として、Residue Projection Index(RPI)とParameter Sensitivity Index(PSI)を導入している。

第6章では、分子の反応性を表現する新しい化学概念として、*ab initio*計算によって得られる電子構造に基づいて化学

結合間の相関を解析する方法 (Correlation Analysis of Chemical Bonds, CACB) を導いている。分子の物性を原子の電荷、結合次数、結合相関という階層的な表現で記述し、結合相関の指標をメタン、水などのすこし分極した共有結合間について求めて、それと共有結合性が強く、隣り合う結合同士が波動関数的に独立するネオペンタンの C-C 結合間について求めた値とを比較している。また、化学反応において結合交換に関わる結合同士では負の相関が見られることを明らかにして、結合交換を定量化している。

第7章では、CACB を化学反応経路の解析に応用した結果について論じている。反応経路に沿ったエネルギー変化、結合次数、結合相関のプロフィールから、結合次数の変化だけではわからなかった結合交換の性質を明確化している。

結語においては、本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、非経験的分子軌道法を利用して分子の化学反応性、物性などを論じるうえで有用となる新たな化学の概念について研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 電子の非局在化に関わる非共有電子対を相互作用軌道対の方法を用いて解析し、この方法によりルイス塩基性が適切に表現できることを示した。
- 2) 求核置換によるオキシランの開環反応について構造最適化と相互作用軌道対による解析を行い、C-O 結合の背面から求核剤が攻撃する場合に、交換斥力が小さく、電子の非局在化が効率的におこることを明らかにした。
- 3) ワッカー反応を例にして、Pd (II) 錯体触媒の作用を相互作用軌道対によって解析し、触媒の配位により反応中心炭素が活性化される機構を軌道のひろがりや軌道対のポピュレーション解析により明らかにした。
- 4) オレフィン重合触媒の助触媒として有用なメチルアルモキサン化合物の働きについて、エネルギー論的観点から解析した。
- 5) *ab initio* 計算で得られるエネルギー諸量を用いて分子の精密な力場を求める方法について検討し、力場の有するエネルギー項が分子の物性を表現するうえで十分であるかどうかを判定するための2つの指標を導いた。
- 6) 分子の反応性を表現する新しい化学概念について考察し、結合同士がどのように相関し合っているかを評価する結合相関解析 (CACB) とよばれる方法を導出した。
- 7) CACB を化学反応経路の解析に応用し、これまで漠然とした概念であった結合交換の表現を明確にした。

以上、要するに本論文は、非経験的電子構造計算の結果を化学反応性、物性などに結びつけるための新たな化学の概念と指標を導き、現実の問題に応用を図ったもので、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年8月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。