

氏 名	小 林 常 利
	こ ばやし つね とし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 216 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 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 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Electronic Spectra and Structures of Various Organic π-Systems (種々の有機 π 系の電子スペクトルと電子構造)

論文調査委員 (主 査)
教 授 吉 田 善 一 教 授 熊 田 誠 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は種々の有機 π 系の電子スペクトルと電子構造について理論的ならびに実験的に研究したものであって、全13章よりなっている。

第1章は本研究の意義および概要について述べたものである。

第2章では従来の P.P.P 型の半経験的分子軌道法に根本的検討を加え、任意パラメーターを含まない新しいコア共鳴積分の式を誘導し、この式を用いて任意パラメーターを含まぬ統一的、半経験的分子軌道法 (VI/2 法と略称) を提案し、本法とその簡便法である VI/1 法をエチレン、ホルムアルデヒドならびに種々の置換ベンゼン類に応用し、VI/2 法が任意パラメーターを含まないにもかかわらず、種々の分子の電子スペクトルを非常によく計算しうることを、VI/1 法は VI/2 法の結果をよく再現しうる簡便法と見なしうることを示している。

第3章では前章で提案した VI 法をヘテロ五員環および六員環化合物、トロポン、トロポロン、キノン類等に応用し、これらの方法の有用性を明らかにしている。

第4章はシクロペンタジエニドアニオンのニトロおよびホルミル置換体の電子スペクトルを種々の溶媒中で測定し、それらの電子構造を VI 法で研究したもので、VI 法はこれらの分子の電子スペクトルを極めてよく説明しうることを、また、これらの化合物の最長波長の二つの ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*$ 遷移が分子内電荷移動吸収帯であることを示している。

第5章はピロールの 2- および 3- ニトロ置換体の電子スペクトルを実測し、同時に VI/2 法でそれらの電子状態を研究したもので、VI/2 法による遷移エネルギーの計算値は実測値と極めてよい一致を示し、本法は両置換体の電子スペクトルの相違をよく説明しうることを示している。

第6章は VI 法を種々のフルベン類とフルバレン類に応用した研究である。本章では結合次数と結合距離の線形関係式と VI 法を組み合わせることにより、これらの分子の電子スペクトルをよく再現しうることを示している。

第7章では VI/2 法におけると同様の考え方で、 $\pi+\pi^*$ 系のためのコア共鳴積分の理論式を誘導し、この式を用いて、ジアゾメタン、ケテン、ジアゾシクロペンタジエンおよびベンゼンジアゾニウムイオンの電子状態を研究し、その結果、この方法は任意分子パラメーターを含まないにもかかわらず、これら化合物の電子スペクトルを非常によく計算しうることを示している。

第8章は前章で用いたと同じ方法をオキソカーボニウムイオンに応用した研究であって、この方法はオキソカーボニウムイオンの電子スペクトルをもよく説明しうることを明らかにしている。

第9章では第2章と第7章におけると同様の考え方で任意パラメーターを含まない共鳴積分の式を全原子価電子を含めた INDO 型計算法のために誘導し、この式を用いて、エチレン、ホルムアルデヒド、ケテン、ジアゾメタン等種々の化合物の電子状態の INDO 型計算を行ない、この方法の有用性を確かめている。

第10章ではヘテロ五員環芳香族の関与する分子間電荷移動錯体を紫外、可視分光法により研究している。その結果、いくつかの場合に二つの電荷移動吸収帯が観測されたが、これは電子供与体の最高被占準位とその次の準位から電子受容体の最低空準位への遷移によることを明らかにすると共に、電荷移動錯体生成の平衡定数と対応するヘテロ五員環芳香族をプロトン受容体とする π 水素結合生成の平衡定数との間に良好な対応関係が成立することを見出している。

第11章では VI/2 法をベンゼン-p-ベンゾキノン (1:1) 電荷移動錯体の研究に応用し、VI/2 法がこのような分子間相互作用の研究にも有用であることを明らかにしている。

第12章では第9章で提案した改良 INDO 法をアセトン-メタノール水素結合錯体の研究に応用し、本法がアセトンの $n\rightarrow\pi^*$ 遷移の水素結合による青方移動をよく説明しうることを示し、改良 INDO 法がこのような分子間相互作用の研究にも有用であることを明らかにしている。

第13章は本研究によって得られた成果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

π 電子を有する有機化合物の電子スペクトルならびに電子構造に関する研究は構造化学上極めて重要であるばかりでなく、その知見は光化学反応を含む各種の反応の理論的解釈上有用である。

本研究は学術上ならびに工業上興味のある有機 π 電子系分子や活性種の電子スペクトルと電子構造を極めてユニークな理論的方法により解明すると共に、分子間相互作用についても実験的、理論的研究を行なったもので、得られた主要な成果は次のようである。

(1) 電子スペクトルの研究によく利用されている Pariser-Parr-Pople (PPP) 型半経験的分子軌道法に根本的検討を加え、任意パラメーターを含まない新しいコア共鳴積分の式を誘導し、この式を用いて改良した半経験的分子軌道法 (VI/2 法) を提案し、この方法とその簡便法である VI/1 法を用いてエチレン、ホルムアルデヒドならびに各種の置換ベンゼン類を取扱った結果、電子スペクトルの計算値と実測値が極めてよく一致することを見出すと共に、本法が PPP 法の適用性のよくないヘテロ環化合物やトロポン、トロポロン、キノン類にも極めて有効に利用しうることを明らかにしている。

(2) 非ベンゼン系芳香族化合物である置換シクロペンタジエニドアニオン、フルベン類、フルバレン

類ならびに置換ピロール類の電子スペクトルを測定すると共に、これらの π 系を VI/1 法, VI/2 法で取扱うことにより、これらの π 系に対してもスペクトルの実測値と計算値がよく一致することを示すと共に、スペクトルの理論的帰属とこれら化合物の電子状態を明らかにしている。

(3) $\pi+\pi^*$ 構造をもつ不安定化学種 (ジアゾメタン, ケテン, ジアゾシクロペンタジエン, ベンゼンジアゾニウムイオン) や各種オキソカルボニウムイオン系に VI/1 法, VI/2 法を適用し、それらの電子構造を明らかにすると共に、両法とも任意分子パラメーターを含まないにも拘わらず、これらの π 系の電子スペクトルを非常によく計算しうることを明らかにしている。

(4) VI/2 法の誘導の場合と同様に、任意パラメーターを含まない共鳴積分の式を全原子価電子を含めた INDO 型計算法のために誘導し、この式 (改良 INDO 法) を用いてエチレン, ホルムアルデヒド, ケテン, アクロレイン, グリオキサール, ホルムアミド, ジアゾメタン等の INDO 型計算を行ない、電子スペクトルの実測値と計算値がよく一致することを明らかにすると共に、これ迄帰属不明であったケテン分子の 5.77eV 吸収帯が ${}^1\pi\rightarrow{}^1\sigma^*$ 遷移に基づくことを明らかにしている。また、ケテンおよびジアゾメタンの $\pi\rightarrow\pi^*$ 遷移および $\pi\rightarrow\pi^*$ 遷移が分子内電荷移動吸収帯であることを明らかにしている。

(5) 各種ヘテロ五員環化合物 (電子供与体) と TCNE, クロルアニル, 無水マレイン酸 (電子受容体) 間の電荷移動相互作用を紫外・可視分光光度法により研究し、電荷移動スペクトルならびに会合定数を明らかにしている。とくに、いくつかの場合電荷移動吸収帯が二つ表われることを見出し、これは電子供与体の最高被占単位およびその次の準位から電子受容体の最低空準位への電荷移動吸収帯であることを明らかにしている。また、電荷移動型錯体生成の平衡定数と π 水素結合錯体生成の平衡定数とがよく対応することを見出している。

(6) ベンゼン-p-ベンゾキノ系電荷移動錯体における両成分の可能な配置に対するポテンシャルエネルギーを VI/2 法により計算し、最も優位配置に対する遷移エネルギーの計算値が実測値とよく対応することを明らかにしている。また、改良 INDO 法をアセトン-メタノール水素結合系に適用し、水素結合に基づく電荷密度分布を明らかにすると共に、本計算により、アセトンの $n\rightarrow\pi^*$ 遷移の青方移動を説明しうることを示し、改良 INDO 法がこのような分子間相互作用の研究にも有用なことを明らかにしている。

以上を要するに、本研究は学術上、工業上重要な各種の有機 π 電子系の電子スペクトルならびに電子構造を極めてユニークな方法で究明すると共に、実験的にも興味ある成果を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

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。