

氏 名	山 邊 博 子 やま べ ひろ こ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 725 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	A THEORETICAL STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF LONE PAIRS (孤立電子対の電子状態に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 米沢貞次郎 教 授 福井謙一 教 授 岡本邦男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、種々の有機化合物の孤立電子状態を、分子軌道法を用いて研究した結果をまとめたもので、序論、本論9章、および結語からなっている。

第1章では σ および π 電子系に対するヒュッケル法を用いて、種々のモノカルボン酸および窒素原子を環内にもつ複素環芳香族化合物の電子状態を計算し、解離反応における全電子エネルギーと反発エネルギーからなるエネルギーの変化 ΔE とpKaの関係を求めた。 ΔE とpKaの間には、並行関係が認められた。カルボン酸のプロトンの解離で生成したアニオンは酸素原子に局在した広い意味での一種の孤立電子対を有し、分子全体に非局在化すると考えたにあって、この擬孤立電子対およびカルボキシル基の水素原子の σ 電子密度および反応性指数とpKaの関係を議論した。

第2章では拡張ヒュッケル法で、メタンのニトロ誘導体などの擬酸の電子状態を調べ、解離時の全電子エネルギーの変化 ΔE とpKaの関係を検討し、 ΔE とpKaの間には並行関数が認められた。擬酸およびカルバニオンの反応性、安定性、カルバニオンにおける局在化軌道、すなわち孤立電子対的性格について検討した。

第3章では、シクロヘキサノンの α -アキシヤル、またはエクアトリアル水素原子が解離した場合のアニオンの電子状態を拡張ヒュッケル法で計算し、孤立電子対、アルボキシル基間の σ - π 共役の様子やアニオンの安定性を比較した。

第4章では σ -ヒュッケル法、および拡張ヒュッケル法で、数種のアジン化合物およびキノン類の孤立電子対の電子状態を計算し、孤立電子対の非局在性、S性、二つの孤立電子対の空間、あるいは結合を通じての相互作用とエネルギー準位の分裂、および $n \rightarrow \pi^*$ 遷移について検討を行なった結果がまとめられている。この計算結果から、孤立電子対の完全局在化模型が適当でないこと、孤立電子対にはp型、 sp^2 混成型などが存在すること、二つの孤立電子対間には結合を通じての相互作用だけではなく、空間を通じての直接相互作用も存在することを結論した。

第5章では、環状ジスルフィドであるトリメチレンジスルフィド、テトラメチレンジスルフィド、および二面角を変化させたジメチルジスルフィドの電子状態をすべての原子価電子を含む半経験的 ASMO SCF 法で計算し、S—S 結合のとなり合った孤立電子対の相互作用を、その結合の切れやすさとの関連で検討を行なった。これらの化合物の 2500~3000Å の吸収極大は $n-\sigma^*$ 遷移であり、種々のジスルフィドにおける吸収極大の位置の変化は分子の二面角の違いによることを結論した。またジメチルジスルフィド、メチルハイドロジスルフィドおよびメチルチオアセテートの電子状態を拡張ヒュッケル法で計算し、これらの化合物の反応性を孤立電子対との関連で議論した。また2分子のジスルフィドの間には、S—S 結合部分で最高被占軌道 (HOMO) と、最低空軌道 (LUMO) の間に HOMO—LUMO 型の環状相互作用の起りうる可能性のあることを指摘している。

第6章では孤立電子対間の相互作用をさらに詳細に論じるために H_2S_2 、過酸化水素およびヒドラジンの電子状態を半経験的 ASMO SCF 法で計算し、ジイミド類の孤立電子対の相互作用、電子遷移、シーストランス異性体の安定性および置換基効果についても検討した。なおこれらの化合物の全エネルギーを、軌道エネルギーの項、電子間相互作用の項、核間反発項などの成分に分け、各項の寄与を検討した。

第7章では、カルボニル基の炭素原子の相対した位置に、硫黄、酸素、窒素原子などのヘテロ原子を含む8員環化合物の電子状態を拡張ヒュッケル法、半経験的 ASMO SCF 法で計算し、トランスアニュラー相互作用についての考察を行なった。すなわちカルボニル結合の結合次数、または結合エネルギーの尺度に相当する E_{AB} と、その伸縮振動の赤外吸収極大の波長との関係を検討した。211 $m\mu$ ~ 235 $m\mu$ 領域の吸収極大は、相互作用している原子からカルボニル基への電荷移動を伴う $\pi-\pi^*$ 遷移と帰属した。

なおアンモニアとホルムアルデヒドからなる系のモデル計算で、窒素原子の孤立電子対が、炭素原子の方向を向いたとき、相互作用が最大になることが示された。

第8章では、相互作用をもつ孤立電子対を有するチオチオフテンおよび2, 5-ジメチルジチオフテンの電子状態を半経験的 ASMO SCF 法で計算し、電子遷移の帰属も試みた。チオチオフテンの S—S 結合2, 5-ジメチルジチオフテンの S—S 結合、硫黄原子と酸素原子間の相互作用の E_{AB} 値を求め、前章で検討したトランスアニュラー相互作用、および水の二量体の E_{AB} の値と比較した。

またチオチオフテンの最高被占軌道は、擬孤立電子対軌道となり、そのエネルギーは非常に高く、イオン化ポテンシャルの小さいことをよく対応することを指摘した。またその $\sigma-\sigma^*$ 遷移の大きい吸収強度は、硫黄原子間の相互作用に基くものであることを指摘している。

第9章は孤立電子対に関連すると考えられるいくつかの事象についての理論的考察が述べられており、孤立電子対とプロトンの相互作用を理論的に明らかにするための模型的な計算などの結果がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

孤立電子対はまた非共有電子対ともよばれ、分子中の窒素、酸素、リン、硫黄、ハロゲンなどの原子にきわめて局在化した電子で、分子のイオン化ポテンシャル、電子スペクトル、などの物理化学的性質、水素結合、錯体形成、あるいは生体活性などと密接に関連を有し、理論的にもきわめて興味深い。

この論文は、 σ 系ヒュッケル法、拡張ヒュッケル法、すべての原子価電子を考慮する半経験的 SCF 法などの分子軌道法を用いて、孤立電子対に関する基礎的研究を系統的に行なった結果をまとめたものであって、主なる成果を要約するとつぎのとおりである。

1. ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、および p-ベンゾキノンの遷移電子対が完全に局在化している模型にもとづく理論的帰結は、遷移能率、磁気共室などの実験結果と矛盾することを明らかにするとともに、その非局在化の程度は10~30%であることを理論的に導いた。

2. 孤立電子対の混成度を示す S 性については、化合物によって異なり、例えばピリジン、p-ベンゾキノンの孤立電子対は、 sp^2 型、p 型に分類しうること、および孤立電子対のエネルギーはその S 性に関連を有することを指摘した。

3. ジアジン類の二つの孤立電子対間の結合、および空間を通じる相互作用についての考察を行ない、ピラジンについては結合を通じての相互作用が、孤立電子対が隣接するピリダジンでは空間を通じての相互作用が支配的であることを、主として σ ヒュッケル法の計算にもとづいて明らかにしえた。

4. 過酸化水素、ヒドラジン、 H_2S_2 、環状ジスルフィドなど隣接した孤立電子対を有する化合物の全エネルギー、全電子エネルギーとその立体構造との関連について詳細な成分解析を行ない、孤立電子対の寄与を明らかにするとともに、電子対の関与する電子スペクトルの理論的帰属を行なった。

5. 分子中に孤立電子対とカルボニル基を有する環状化合物における空間的相互作用にもとづくトランスアニユラー効果、孤立電子対を有するカルボン酸、アジン化合物、擬酸などの pKa についても分子軌道法にもとづく理論的考察をおこない、いくつかの興味ある知見を得た。

以上要するにこの論文は、孤立電子対、および分子中の一つの原子軌道にきわめて局在化した電子の電子状態に関する系統的な研究をおこなうことによって、そのエネルギー、局在性、S性、相互作用などに関する多くの基礎的知見を加えるとともに、孤立電子対を有する分子の物理化学的性質、および化学応性に関する有用な結論を導きえたものであって、学術上、実際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。