

氏 名	山 邊 信 一 やま べ しん いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 371 号
学位授与の日付	昭 和 49 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 燃 料 化 学 専 攻
学位論文題目	A theoretical study on chemically interacting systems (化学的相互作用系に関する理論的研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 福 井 謙 一 教 授 米 沢 貞 次 郎 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、いくつかの基本的な化学相互作用系に関して理論的な研究を行なった結果をまとめたもので、2編15章よりなっている。

第1編は、化学的相互作用系につき半経験的ハートリー・フォック分子軌道法を用いて研究したものであって、9章よりなる。

第1章においては、研究の経緯と目的を述べ、本論文の立場と位置づけを明らかにしている。第2章においては、CNDO法を用いて反応理論において重要な役割を演ずる特定分子軌道、すなわち最高被占軌道(HOMO)および最低空軌道(LUMO)の密度分布を求め、これが反応性の尺度として有用であることを述べている。

第3章においては、2つの分子間の反応に伴う旧結合の消滅と新結合の生成の機構、すなわち結合交換のしくみを理解する方法を定式化するため、相互作用系の波動関数を各孤立反応体の分子軌道を用いて作られた断熱配置、励起配置、伝達配置の各配置関数で表現し、得られる電子密度関数を分析してこれらの電子配置が結合交換に対してどのように関与するかをしらべている。

このような「配置間相互作用」の方法の採用に伴って、相互作用エネルギーはクーロンエネルギー、交換エネルギー、分極エネルギー、非局在化エネルギーの4種に分解されるが、以下各章に述べる各種の基本的な反応の解析例においては、上述の結合交換の分析は、相互作用の分析とあいまって、反応の分子の機構を解明するのにきわめて有用であることが示されている。

第4章から第8章までは、全価電子を考慮した半経験的ハートリー・フォック分子軌道法による反応の解析例について述べたものである。まず第4章は、ハロゲン化アルキルの2分子求核置換反応の原型として、塩化メチルとクロリドアニオンとの相互作用系を例にとり、その反応の進行の機構を明らかにしたものである。クロリドアニオンがメチル基の背面から攻撃するいわゆる立体反転経路が、立体保持経路にみられない有利性をもっていることを明らかにし、これは塩化メチルの炭素塩素結合上で大きい反結合性を

示す LUMO がメチル基の背面に大きくひろがっていること、およびクロリドアニオンの HOMO から塩化メチルの LUMO への伝達配置、すなわち HOMO—LUMO 伝達配置が反応経路の安定化と結合交換に重要な寄与をすることによるとしている。

第5章は、2つの一重項メチレンの二量化により、エチレン分子の生成する反応を論じたものであって、有利な反応経路は1つのメチレンの HOMO と他方のメチレンの LUMO とのあいだの二重の重なりがもっとも有効に実現されると考えられる非対称的相互作用の道筋に対応することを明らかにしている。

第6章は、酸化エチレンの求核的開環反応のモデルとして、ヒドリドアニオンの攻撃の経路を論じたものである。酸化エチレンの LUMO は、近接する2つの準位からなり、ともに炭素原子の背面、すなわち炭素酸素結合の裏側に大きくひろがっており、したがって有利な反応経路は、アニオン炭素原子の背面から攻撃する道筋に相当する。さらに酸化エチレンの LUMO は、炭素酸素結合上で顕著に反結合的であり、近接したアニオンからこの軌道への伝達相互作用により、この結合は弛緩して3員環の変形をもたらす。その結果、LUMO はアニオンの接近する部位に著しく局在することになり、HOMO—LUMO 相互作用をますます容易にするという興味ある結果をえている。

第7章は、一重項メチレンのエチレン二重結合への付加反応の経路を論じたものである。この場合、2重の HOMO—LUMO 相互作用が有効におこるためには、メチレンがエチレンの分子平面に垂直な対称面上から近づく対称的経路では都合が悪く、メチレン炭素の接近がエチレンの1つの炭素に偏する非対称的な経路が要求される。後者では、HOMO—LUMO 相互作用が電子の交換反撥を凌駕して分子間領域に電子を蓄積させるのに対して、前者ではこのような効果は全くみられない。

第8章においては、メチル基によるメタン水素の引き抜き反応、およびメチル基のエチレン二重結合への付加反応につき、非制限ハートリー・フォック法を用いてスピンの異なる電子を別別に分けて電子の移動を追跡している。メチル基の奇電子と同じスピンの HOMO—LUMO 相互作用は交換反撥と相殺し合うのに対して、交換反撥にうちかって反応領域に電子を蓄積し、新結合の形成に関与するのは、メチル基の奇電子と反対のスピンをもつ電子のメタンあるいはエチレン HOMO からメチル LUMO への伝達相互作用であることを明らかにしている。その際メチル基は、メタンの引き抜き反応においては求電子的に、またエチレンへの付加反応においては求核的にはたらくことを明らかにし、経験事実との対応を論じている。

第9章では、以上の各反応例を通じ、HOMO—LUMO 相互作用が反応経路の安定化および反応に伴う結合交換に際して一貫して重要な役割を演ずることを述べ、第1編を総括している。

第2編は、比較的小さい分子の反応系について非経験的ハートリー・フォック分子軌道法を適用した結果について述べたものであって、5章よりなっている。

第1章は序章であり、第1編との関係と、第2編の内容と意義について述べている。第2章においては、スレーター原子軌道をガウス型軌道で近似する手法の特質につき、若干の理論的考察を加えている。

第3章は、液相反応における溶媒効果の理解に役立てるため、代表的な酸塩基相互作用の1つであるアンモニアとフッ化水素との反応における極性他分子の介在の効果を論じたものである。その際、それぞれの反応体に対して遠距離におかれた1個ずつの極性分子を、点双極子として近似した。アンモニア HOMO

からフッ化水素 LUMO への伝達相互作用は、いずれの場合も重要であるが、点双極子の存在は、この伝達配置の重率を一層増大させることを明らかにしている。

第4章は、ボリンの2量体とみられるジボランの安定性を論じたものである。ジボランの水素架橋構造は2つのボリン分子がそのあいだの2重 HOMO—LUMO 相互作用に好都合のように変形したものと理解されること、さらに分子間領域の電子密度は大部分 HOMO—LUMO 相互作用に起因すること、などの結果をえている。

第5章は、水とフッ化水素の相互作用によって生成する水素結合の性質を論じたものであって、フッ化水素の水素原子が水分子の孤立電子対に向う配置がもっとも安定であることをみとめ、相互作用エネルギーの解析を行っている。

論文審査の結果の要旨

化学反応の分子的な機構を明らかにすることが化学の研究にとっていかに重要であるかは、改めて論ずるまでもない。近年このための有力な手段として理論的方法が用いられるようになった。著者は、非経験的あるいは半経験的ハートリー・フォック分子軌道法を用い、数種の基本的な化学的相互作用に関し、分子間相互作用の性質と反応を推進する力の本体を理解しようと試みた。化学的相互作用をする系の全体の波動関数を各反応体分子の分子軌道をもって構成する多数の電子配置の重ね合わせによって表現する方法により、相互作用エネルギーをクーロンエネルギー、交換エネルギー、分極エネルギー、非局在化エネルギーの4種に分けると同時に、相互作用の進展に伴う電子密度分布の変化を追跡する方法を定式化し、よって各電子配置がどのように反応の推進に寄与するか、すなわちいかなる種類の相互作用がいかに系の安定化に貢献し、また反応に不可欠な電子移動、すなわち結合の交換にどのように寄与するかを定量的に論じた。

題材に選ばれた化学反応には、便宜上できる限り簡単化されたものが多いが、これらは類を同じくする多くの反応の原型ともいふべき基本的なものである。すなわちクロリドアニオンによる塩化メチルの2分子求核置換、2つの一重項メチレンの二量化によるエチレン生成、酸化エチレンのヒドリドアニオンによる求核的開環、および一重項メチレンのエチレン二重結合への付加などの反応において、系の安定化に大きく貢献し、電子交換による反撥にうちかって分子間の領域に新結合を生成させるのは、反応体間の電子伝達に対応した電子配置であり、しかもそのなかでもっとも重要な役割を演ずるのは、反応体の最高被占分子軌道から他の反応体の最低空軌道への電子の非局在化に対応する電子配置であることを明らかにし、これらの特定軌道の重なり都合のよい相対配置が反応の経路をきめることになる理由を明らかにし、またこれらの軌道の節面の性質が電子の移動に伴う反応体分子の変形と結合交換において重要な役割をもつことを示した。

著者はまた、電子数奇数の反応系をも同様にとりあつかった。すなわちメチル基によるメタン水素の引き抜き、およびメチル基のエチレン二重結合への付加の反応につき、スピンの異なる電子を別別に分けて論じ、これらの反応においてはメチル基の奇電子と反対のスピンのもつ電子の、メタンあるいはエチレンの最高被占軌道からメチル基の最低空軌道への非局在化が、とくに重要であることを明らかにした。

さらに著者は、同様の手法を用い、アンモニアとフッ化水素との反応における極性分子介在の効果を明確にし、またジボランの水素架橋構造の安定性を、変形したボリンの二量体とみることによって特定軌道の相互作用の考えに立って説明したほか、水とフッ化水素の相互作用系における水素結合の性質をも解明している。

これを要するに本論文は、十分な精度をもつ理論的方法を駆使して、化学反応がいかにして進むかの根本問題にとり組み、化学反応の本質にふれる軌道相互作用の考え方が、多くの化学反応において適用されることを明らかにしたもので、広く有機無機の化学反応の機構の理解に役立つのみならず、化学反応の理論的設計に際しての有力な手段を提供するものと考えられ、学術上、また實際上貢献するところが多い。

よって、本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。