

氏 名	田 中 由 美 子 た な か ゆ み こ
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 147 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 51 年 9 月 24 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	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Vibrational Anharmonicity of Simple Molecules containing the CH₂ and the NH₂ Groups (CH ₂ 基および NH ₂ 基を含む簡単な分子の振動非調和性)

(主 査)
論文調査委員 教 授 宇 野 豊 三 教 授 中 垣 正 幸 教 授 大 崎 健 次

論 文 内 容 の 要 旨

分子振動の非調和ポテンシャルは、赤外ラマン光学と分子科学の他の分野とを結びつける重要な役割を果している。すなわち、結合の解離エネルギーと伸縮の非調和ポテンシャルとの間には密接な関係があり、化学反応における反応経路や活性錯体の構造も非調和ポテンシャルから推定することができる。また、分光学的なデータから分子の精密な構造を決定する際にも非調和性の補正が必要である。

これまで数多くの 3 原子分子について非調和ポテンシャルの決定がなされて来たが、4 原子以上を含む分子についてはわずかの報告しか出されていない。なぜならば、大きな分子の非調和性の計算を行うためには、分子が大きくなるにつれて著しく増大する数値計算の処理法や、数多くの基本音、倍音、結合音が重なり合うために生じる複雑な共鳴の取扱い方などの問題点を解決しなければならなかったためである。

著者はこれらの問題点を克服し、3 原子分子よりもさらに大きな分子について非調和ポテンシャルを求めることを試みた。特に CH₂ 基や NH₂ 基を Y-XH₂ (X=C, N) という形で含んでいる分子の XH₂ 対称伸縮振動および XH₂ 逆対称伸縮振動の非調和性に注目した。これらの振動は、他の振動とほとんどカップリングしないのでモデル計算が容易であり、また、大きな非調和定数を持っているので高次の力の定数に関する情報を多く含んでいると思われる。実験的にも、近赤外吸収スペクトルとして観測されるこれらの伸縮振動の倍音や結合音は大きな強度を持っているので、取扱い易いという利点を持っている。また、XH₂ 伸縮振動は、2 つの振動の間の高次の相互作用を論ずるのに適当な題材である。得られた結果を以下に列挙する。

(I) エチレンおよびその重水素置換体の振動レベルの実測値は、高次の力の定数を数個だけ含む簡単なポテンシャルによって再現することができた。また、同じポテンシャルによって、遠心力歪み定数、コリオリ結合定数などの他の分光学的データも再現することができた。このポテンシャルの 2 次項は Pulay と Meyer によって ASMO SCF 法を用いて求められた理論的な力の定数と同じ特徴を持っている。分子内の結合が切れて解離が起こる時の分子内座標の変化が単調であると仮定した場合、分子内座標の変化の

方向と力の定数から求められる compliance constants の符号は一致するはずであるが、エチレンについて求められたポテンシャルは、CH の解離によってアセチレンが出来る脱水素反応および C=C が切れて 2 つの CH₂ ラジカルができる解離反応について矛盾のない compliance constants を与える。なお、このエチレンの非調和性の計算のために、振動レベルが複雑に重なり合うことによって起こる混合共鳴の一般的な取扱い法を開発した。

(Ⅱ) ホルムアルデヒドの様々な分光学的データ、特に振動回転相互作用定数の実測値を再現するような簡単な非調和ポテンシャルを求めた。このポテンシャルの調和部分から求められる compliance constants は、それぞれ CH₂ ラジカル、CO 分子、HCO ラジカルを与える 3 つの解離反応に伴う分子構造の変化に矛盾しない。CH 伸縮のポテンシャルはモースパラメーターが $2.17 \text{ \AA}^{-1}$ のモース関数でよく近似され、このことより、H₂CO が CO になる際の解離エネルギーが 137 kcal/mol と計算された。

(Ⅲ) アニリン類の NH₂ 対称伸縮および NH₂ 逆対称伸縮振動の倍音および結合音が近赤外部で特徴的なパターンを示すことはよく知られている。このパターンを説明するために、アニリンについて C-NH₂ という 4 原子モデルを用いて NH₂ 部分のポテンシャルを求めた。複雑な分子の非調和性の計算のために point-mass モデルを使用したのは本研究が初めてである。その結果、アニリンの近赤外吸収スペクトルのパターンは、NH₂ 部分のポテンシャルが高次交叉項を含まないこと、および NH₂ 伸縮振動の基準座標が対称座標で近似できることによってうまく説明された。また、Darling-Dennison 共鳴によって NH₂ 対称伸縮および NH₂ 逆対称伸縮振動の倍音が大きく分裂することも、上記のパターン形成に寄与している。

(Ⅳ) 様々な置換アニリンの NH₂ 部分のポテンシャルをアニリンの計算結果に基づいて検討した。m- および p-置換アニリンのポテンシャルは、NH 伸縮の 2 次の対角項をパラメーターとして表わすことができた。また、この 2 次の対角項と Hammett の σ との関係から、NH の解離反応に対する Hammett の反応定数 ρ が 25°C で -3.9 と計算された。置換基と NH とが強く分子内水素結合していると考えられる o-置換アニリンでは、NH₂ 対称伸縮と NH₂ 逆対称伸縮の結合音が 2 つの振動の倍音の中間に観測されるが、このことは 2 本の NH 結合に対するポテンシャルが異なることにより説明することができた。

(Ⅴ) ホルムアルデヒドとその C- および N-重水素化物のクロロホルム溶液の近赤外吸収スペクトルを測定し、吸収帯を帰属した。この結果と赤外吸収スペクトルのデータをもとにして、ホルムアミドの非調和ポテンシャルを計算した。求められたポテンシャルは改良 Urey-Bradley 型の力の定数の他にわずかの高次項を含む簡単なものである。trans-NH と ais-NH の伸縮のポテンシャルは互いに異なり、その違いは o-ブロムアニリンの水素結合している NH としていない NH の伸縮のポテンシャルの違いによく対応している。求められたポテンシャルの 2 次項は、CN の解離による CO 結合距離および CH 結合距離の変化に矛盾していない。

以上のように、本研究において CH₂ 基および NH₂ 基の非調和ポテンシャルに関していくつかの知見が得られたが、これらの知見は一般の分子の非調和ポテンシャルの検討に大いに役立つものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

分子振動の非調和ポテンシャルは分光學と分子科学の他の分野を結びつけるものとして重要であるが、

数値計算の処理法や基本音，倍音，結合音の重なるの取扱い等に問題点があって4原子以上を含む分子についてはほとんど計算が行われていないのが現状である。

著者は4原子以上からなる分子の非調和ポテンシャルの計算に当って他の振動とほとんどカップリングすることなく，また大きな非調和定数を有し高次の力の定数に関する情報を多く含んでいると考えられる CH_2 基及び NH_2 基を含む分子の XH_2 対称伸縮や逆対称伸縮に着目した。

エチレン及びその重水素置換体については振動レベルを主に取上げ，実測値を再現しうる簡単な非調和ポテンシャルを求めることができたが，これには高次交叉項は必要としない。これによって解離にともなう分子構造の変化と力の定数との関係を説明することができた。

ホルムアルデヒドについては振動回転相互作用定数を取上げ，非調和ポテンシャルを計算し，解離に伴う分子構造の変化と力の定数の関係を明らかにしている。

アニリンの NH_2 伸縮振動に於て示される倍音，結合音の特徴的なパターンを説明するため point-mass モデルを用いて非調和ポテンシャルを近似的に求めたが，このためには高次の交叉項を入れず高次の対角項を入れて計算することにより目的を達しうることを明らかにしている。

置換アニリンに於ては NH_2 に対しオルト位に置換基が入ると NH_2 の2つの伸縮の力の定数に著しい差を生ずることを明らかにした。置換アニリンの伸縮による赤外吸収のパターンは非調和ポテンシャルを考えて計算することによりはじめて説明が可能となる。この際にも高次の交叉項を入れて計算してはならないことを明らかにした。ホルムアミドについても8つの同位体の赤外スペクトルを再現しうる非調和ポテンシャルを求めた。

以上のように今迄困難であった4原子以上からなる分子の非調和ポテンシャルを求めることに成功したが，このことは分光學と分子科学の他の分野との関連性の解明を一步進めたものである。

よって，本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。