



Title	不安定分子の電子構造と化学的特性に関する理論的研究
Author(s)	藪下, 聡
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33239
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 ・ (本籍)	藪 下 聡
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 6 9 4 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	不安定分子の電子構造と化学的特性に関する理論的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笛野 高之 (副査) 教 授 坪村 宏 教 授 又賀 昇 教 授 山本 直登

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は次の 3 つの部分からなっている。

第 1 部 一般化ハートリー・フォック (GHF) 法と一般化ハートリー・フォック自然軌道 CI (GHF-NO CI) 法

電子的に不安定な分子の電子構造の理論的計算方法は従来よりさまざまな方法が使われて来た。ここでは第 0 次近似として HF 方程式の解が不安定性を持たない様に一般化した GHF 法, さらに高精度な方法としてその自然軌道を使った CI 法 (GHF-NO CI 法) という一つの一貫した方法論を開発, 発展させた。これらの方法を HF 方程式が三重項不安定性を持つ系に適用し次の結果が得られた (i) GHF-NO CI 法が従来の制限型 HF (RHF) CI 法に比べ非常に収束が速いこと, (ii) GHF 法が GHF-NO CI 法の良い近似になっていること, (iii) 基底状態と励起状態を系統的に取り扱うには基底関数の選択が非常に重要であること, (iv) Goddard らの提案になる GVB, GVB CI 法と比べることにより, GHF 法が GVB 法と, GHF-NO CI 法が GVB CI 法と良く似た結果を与えること等がわかった。このように GHF-NO CI 法は安定な分子から不安定な分子まで系統的に使え, 安定性という明確な判定規準を使っているため, 他の方法の様な曖昧な点もなく, またその簡便さからいっても有効な方法であると結論できる。

第 2 部 GHF 法と GHF-NO CI 法の応用

不安定分子の化学的性質を調べるのに核配置の決定は重要な問題である。GHF 法は解析的なエネルギー勾配の計算が他の方法に比べ簡単であることもありこの問題に通していることがわかった。第 1 の応用例としてトリメチレン(I), 開環したアジリジン(II), エチレンオキシド(III)の核配置の最適化

を行ない、その電子状態が(I)は完全な1,3-ジラジカル、(II),(III)は1,3-ジラジカルとイオン対構造の共鳴体であることがわかった。この(II),(III)が本来持っているジラジカル性は、オレフィンとの1,3双極付加反応を行なうとき軌道の相互作用で消去することがわかった。次の応用例として一重項酸素分子のエン反応の機構について考察するため、これまで反応中間体として考えられて来たペルエポキシド(III), 1,4-ジラジカル(V)の核配置を最適化した。これにより(VII)より(V)の方が安定であり(IV)を中間体とする機構は考えにくいことがわかった。又(V)の立体構造を種々変化させることにより、実験的に知られている高い立体特異性と低い方向選択性を満足するかどうか調べた。この結果どちらの性質も中間体(V)を経る機構では満足されない事がわかり、このことは協奏的な反応機構を支持しているものと考えられる。

第3部 C-H伸縮振動の倍音吸収の研究

本学合成化学科坪村研究室で測定されたシス及びトランス-ジクロロエチレンを題材にして吸収強度の計算方法、特徴について述べ、測定結果と計算結果の比較を行なった。ここでは測定結果の特徴である(i)シス体とトランス体とで吸収波数がほとんど一致していること(iii)励起の量子数が1つ大きくなる毎に強度がほぼ1/10に減少すること、(iii)シス体の方が1.5~2倍程度強いことなどがローカルモードの考え方で行なった理論計算でも得られた。この様にC-H結合のポテンシャル関数はその環境にあまり影響されないが、双極子モーメント関数は比較的敏感であることがわかった。次にこの特徴(iii)の原因を解析した結果、塩素原子上の孤立電子対からエチレン部分の π^* 軌道へ電荷移動する割合がシス体とトランス体とで異っていることが主な原因であることがわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は、電子構造的に不安定な分子の電子状態を簡便かつ高精度に記述するための理論的方法を提案し、とくにジラジカルを中心とする数々の反応中間体に適用して、その有用性を検証したものである。

論文は3部から成っている。第1部においては、不安定SCF解を与えることのないように一般化したハートリー・フック法、ならびにその解から得られる自然軌道を基底とした配置間相互作用理論を展開し、従来の基本的方法に比べて計算の労力が少なく精度が高いという利点を有することを明らかにしている。第2部では、この方法が解析的なエネルギー勾配の計算に適していることを利用して、いくつかの不安定ラジカルの立体構造と電子構造を明らかにするとともに、一重項酸素分子とオレフィンとの間の反応の機構を検討して、有用な知見を得ている。第3部においては、ジクロロエチレンを題材として、シスおよびトランス体のC-H伸縮振動の倍音吸収の強度をab initio 理論計算して、シス体のほうがいく分大きい吸収強度をもつという実験事実を完全に再現するとともに、その原因について洞察を加えている。

以上の内容は、安定な分子から不安定な分子まで一貫した観点から取扱う有効な量子化学手法を提

案した点において多大の意義をもつものであって、博士論文として十分に価値あるものであると認められる。