



Title	含酸素不安定分子の構造と反応性に関する理論的研究
Author(s)	高原, 洋一
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36457">https://hdl.handle.net/11094/36457</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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)	高	原	洋	一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8710	号	
学位授与の日付	平成元年3月24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	含酸素不安定分子の構造と反応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 又賀 昇 教授 今中 利信			

### 論文内容の要旨

本論文はab-initio分子軌道法を用いた、酸素を含む不安定分子の構造と反応性に関する理論的研究をまとめたものである。

多かれ少なかれラジカル性を示す分子のRHF(制限的Hartree-Fock)またはRMP(制限的Moller-Plesset)解は、三重項不安定性(triplet instability)を示し、より安定なUHF(非制限的Hartree-Fock)またはUMP(非制限的Moller-Plesset)解を有する。また、そのUHFまたはUMP解は高スピニ状態の混ざりものがあるため、スピニプロジェクションが必要である。しかしながら真のスピニプロジェクションは数学的な困難があるため、近似的なスピニプロジェクションを行なった。

第I部では、APUMP(近似的スピニプロジェクションを行なったUMP)法の理論的背景及び様々な反応中間体や遷移状態の構造と反応性への応用を述べ、小さな分子( $N_2$ ,  $F_2$ ,  $C_2H_4$ )の結合解離曲線を調べた。また $O + C_2H_4$ と $O_3 + C_2H_4$ 系の反応経路についても解析した。その結果APUMP2近似でかなり定量的に良い値を得られることがわかった。

第II部では、遷移金属酸素化合物について調べた。金属-酸素間結合も無視できない程度のラジカル性を示すため、不安定な結合となっている。ここでは、P-450などの酸化酵素の酸素活性化機構を明らかにするために、酸化サイクルにおける各ステップでの活性部位の分子種についてUHF計算を行ない、それぞれの分子種の構造、電子状態及び反応性について調べた。その結果、酸素活性化機構の実験的結果を支持する機構が得られた。

第III部では、分子の構造と電子相関補正についてAPUMP法及びMRD-CI法を用いて調べた。オ

ゾンなどのラジカル性を示す分子に対して様々な手法により最適化された分子構造における相関エネルギーを比較検討した。また、第I部でとりあげたO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とO<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>系の電子相関補正をMRD-CI法により求め、APUMP法と比較検討した。その結果、APUMP法はCI法と同程度の定量性を与えることがわかった。

APUMP法は、他の電子相関補正のできる計算法に比べて、CPU時間及びメモリー領域も少なく、手軽に電子相関エネルギーを計算できる方法である。CI計算ができないような比較的大きな分子に対しても適応できるためその応用範囲は化学反応解析のみならず、広範囲に及ぶものと思われる。

### 論文の審査結果の要旨

分子軌道や化学反応の研究には、近年、量子化学計算による理論的研究が極めて有用であると認識されている。理論化学の手法をさらに高能率化・高精度化することが必要である。

本研究は、とくに酸素原子を含む不安定分子の構造と反応性をab initio分子軌道法によって取り扱い、中間体や反応経路の解析を高精度化するための簡便な方法を提案したものである。まず、APUMP(近似的スピンドロジェクションを行なったUHF Moller-Plesset)法の理論的背景および各種の反応中間体や遷移状態の構造と反応性への応用を述べ、2次摂動に基くAPUMP2近似がかなり定量的に良い結果を与えることを示した。次いで、P-450などの酸化酵素の酸素活性化機構を明らかにするために、酸化サイクルにおける各ステップでの活性部位の分子種についてUHF計算を行ない、それぞれの分子種の構造、電子状態および反応性について調べた。その結果に基いて酸素活性化機構の詳細を解明することに成功した。さらに、分子の構造と電子相関補正についてAPUMP法およびMRD-CI法を用いて調べ、オゾンなどのラジカル性を示す分子における相関エネルギーを比較検討した。とくにO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とO<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>系の電子相関補正をMRD-CI法により求め、APUMP法と比較検討し、APUMP法はCI法と同程度の定量性をもつポテンシャルエネルギー曲面を与えることを確認した。

APUMPはCPU時間およびメモリー領域も少なく、手軽に電子相関エネルギーを計算できる方法である。比較的大きな分子に対しても高精度に適用できる新方法を展開したという点によって、学術的に寄与するところが大きく、学位論文として価値あるものと認められる。