

氏名(本籍)	岩瀬孝司(愛知県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第17号
学位授与年月日	平成7年3月24日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Development and Applications of an Orbital Phase Theory for Noncyclic Systems
学位論文審査委員	(主査)教授 稲垣都士 (副査)教授 加藤晋二 教授 川村 尚 助教授 石田 勝

### 論文内容の要旨

従来、軌道位相理論は環状系のみ適用されてきた。軌道位相の連続性が重要となる環式軌道相互作用が、構造が環状であるが故に含まれるからである。近年、非環状系にも軌道レベルでは環式相互作用の含まれることが明らかとなり、位相理論は新たな展開の可能性が開けてきた。本論文では、非環状系の軌道位相理論を応用して、種々の $\pi$ 共役イオン、ポリイオン、あるいはカルベンの安定性を予測している。また、典型金属錯体の設計に適用し、錯体に関しても軌道位相理論が有用であることを示している。さらに、ビラジカルが重要な役割を果たす光化学反応や分子磁性材料の設計理論構築のため、軌道位相理論を開殻系電子構造にまで展開し、 $\pi$ 共役ビラジカルの安定性および基底状態のスピン多重度を予測している。以上の軌道位相理論からの予測は *ab initio* 分子軌道法計算によって全て確認し、一部は実証している。

序文では、環式軌道相互作用と軌道位相理論について概説するとともに、研究の目的と内容について述べている。

第1章では、エナミンおよびビニルエーテル誘導体から脱プロトン化によって生じるアリルアニオン異性体は、交差共役系の方が直鎖共役系より安定であることを軌道位相理論より導き、モデル化合物を用いて実証している。

第2章では、未知化合物である種々の非環状多価イオンの電子局在化系と非局在化系を軌道位相理論に基づいて理論設計し、*ab initio* 分子軌道計算により確認している。

第3章では、4つのp軌道からなる共役系で、 $4n+2$   $\pi$  電子系では交差共役系が、 $4n$   $\pi$  電子系では直鎖共役系が安定であるという一般則を位相理論から導いている。これに基

づき、非共有電子対を有する置換基を持つビニルカルベンおよびビスカルベンの安定性を予測し、*ab initio* 計算で確認しているとともに、カルベンの新しいタイプの反応性を示唆している。

第4章では、典型金属  $M$  の三配位子錯体 ( $ML_3$ ) において、金属の  $s$  と  $p$  軌道、および配位子の非共有電子対の軌道間の位相関係に支配され、 $L-M-L$  角が鋭角になるという異常な構造を持つ錯体が存在し得ることを予測し、 $CO$  や  $CN$  配位子を持つ  $Mg$ ,  $Al$ , および  $Si$  錯体の *ab initio* 計算で裏付けている。金属上でのいかなる  $s-p$  混成軌道も成す角は鋭角とはならず、従来の理論では予測できない現象である。

第5章では、軌道位相理論の開殻電子構造への展開の第一歩として、非環状の三重項ビラジカルにおいても環式軌道相互作用が含まれることを示し、系が安定化するための軌道位相条件を導いている。これに基づき、種々の三重項ビラジカルの相対安定性を検証し、三重項状態の軌道位相理論を確立している。三重項ビラジカルは光化学反応などにおいて中間体として生成することが多く、軌道位相理論はその反応設計に役立つものと期待される。

第6章では、前章の理論を更に発展させ、一重項、三重項を包含する開殻電子構造の軌道位相理論を展開している。 $\pi$  共役ビラジカルに応用して結合軌道間の位相の連続-不連続性から異性体の相対的安定性および基底状態のスピン多重度を予測することに成功している。これらの結果は、光反応の設計や、分子磁性の分野で基底高スピン原型化合物の設計に有用である。

第7章では、環状ポリエンの速度論的安定性が軌道位相理論から予測できることを示している。ベンゼンやシクロブタジエンのような環内二重結合のみを持つポリエンでは、Hückel の  $4n+2$   $\pi$  電子則や共鳴エネルギー等から予測される熱力学的安定性と一致するが、キシリレンや2,3-ジメチレンシクロブテンのような環外二重結合を持つポリエンでは一致せず、観測結果とよく符合する。また、この理論は強い電子供与体、受容体の設計指針にも使える。

第8章は、1章から7章までを総括したものである。

## 論文審査の結果の要旨

軌道位相理論は、環状の遷移状態を経由する化学反応に対する軌道対称性保存則や、環状  $\pi$  共役分子の熱力学的安定性に関する  $4n+2$   $\pi$  電子則などを包含する理論として発展してきた。軌道位相の連続性が問題となる前提条件、環式の軌道相互作用が、構造が環状であるが故にこれらには必然的に含まれるからである。最近、非環状系にも軌道レベルでは環式相互作用の含まれることが明らかとなり、位相理論は新たな展開の可能性が開けてきた。本論文では、非環状系の軌道位相理論を応用して未知分子を理論設計するとともに、軌道位相理論を開殻電子構造に展開して、光化学反応や分子磁性材料の設計指針を構築することを目的としており、得られた結果は以下のとおりである。

非環状閉殻電子構造の軌道位相理論を応用して、4つの p 軌道からなる共役系では、 $4n+2$   $\pi$  電子系は交差共役系が、 $4n$   $\pi$  電子系は直鎖共役系が安定であるという一般則を導いている。これに基づいて、エナミンおよびビニルエーテル誘導体からの脱プロトン化によって生じるアリルアニオン異性体や、置換ビニルカルベンおよびビスカルベン、さらに未知の非環状多価イオンの安定性を予測し、*ab initio* 計算で確認しているとともに、一部はモデル化合物を用いて実証している。

典型金属 M の三配位子錯体 ( $ML_3$ ) において  $L-M-L$  角が鋭角になるという異常な構造を持つ錯体が存在し得ることを軌道位相理論より予測し、CO や CN 配位子を持つ Mg, Al, および Si 錯体の *ab initio* 計算で裏付けている。金属上でのいかなる s-p 混成軌道も成す角は鋭角とはならず、従来の理論では予測できない現象である。

一重項、三重項を包含する開殻電子構造の軌道位相理論を展開している。非環状の三重項ビラジカルにおいても環式軌道相互作用が含まれることを示し、系が安定化するための軌道位相条件を導いている。これに基づき、種々の一重項および三重項ビラジカルの相対安定性および基底状態のスピン多重度を予測することに成功している。これらの結果は、光反応の設計や、分子磁性の分野で基底高スピン原型化合物の設計に有用である。

環状ポリエンの速度論的安定性が軌道位相理論から予測できることを示している。

ベンゼンやシクロブタジエンのような環内二重結合のみを持つポリエンでは、Hückel の  $4n+2$   $\pi$  電子則や共鳴エネルギー等から予測される熱力学的安定性と一致するが、キシリレンや2,3-ジメチレンシクロブテンのような環外二重結合を持つポリエンでは一致せず、観測結果とよく符合する。この理論は、電荷移動錯体型の有機伝導体の構成要素である強い電子供与体、受容体の設計指針にもなりうる。

以上、本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認める。