

論文の内容の要旨

論文題目 反応性混成軌道法の開発とそれを用いた
分子の反応性に関する研究

氏名 平尾 一

【目的】

化学者が「官能基」,「矢印による電子表現」などといった(必ずしも対応する観測可能エネルギーがあるとは限らない)局所概念で化学現象をとらえようとしてきたのに対し,量子化学計算は,こうした性質を分子全体の中に埋没させてしまいがちである。そのため,計算結果を化学的に説明・解釈することは,高精度化計算が可能になった今日でも困難な問題であり続けている。こうした状況の中,著者は分子の局所特性に基づいた量子化学理論を開発することが非常に重要な課題であると考え,特に化学反応性や選択性を説明・予測する新しい方法論の開発を行った。

分子の反応性を解釈するための一般的な手法の一つに,分子軌道(MO)法に基づく軌道相互作用理論がある。軌道相互作用では,主にMOの軌道エネルギー,広がり,位相関係によって相互作用の安定化度が決まる。特にフロンティア軌道と呼ばれるMOはここで支配的役割を果たす。このことは福井らによって見出され,フロンティア軌道論として化学者に広く認知されている。しかしながら,同理論の妥当性は分子のサイズに依存する面がある。例えば,MOには分子全体に非局在化する傾向があるため,分子が大きくなるにつれて,ある原子上のHOMOの広がり相対的に小さくなる。このことは一見,官能基の電子的反応性が分子のサイズに依存することを意味し,化学の常識と矛盾する。また分子が大きくなればMOのエネルギー間隔が狭くなるため,フロンティア軌道以外のMOの,相互作用への寄与の大きさは増すはずである。したがって,サイズの異なる分子,サイズの大きい分子の反応性を,一律にフロンティア軌道のみで解析する方法には明らかに限界がある。

本研究では,(1)反応性をよりの確に表現する軌道(反応性軌道)を作成するための方法を確立すること,(2)それを有機反応の反応性と位置選択性の理論的解釈に適用すること,を目的とした。類似の研究はこれまでにあまり行われていないが,数少ない既存の方法には後述する問題点があるため,問題点を踏まえて新しい方法(反応性混成軌道法,RHO(Reactive Hybrid Orbital)法)を開発した。ただし,フロンティア軌道論の,単一の

MO の広がり・エネルギーを見さえすればよいという点，などの簡潔さは実用上極めて重大な長所と考えられるため，なるべくそれをそこなわないように，分子の反応性を表現する単一局在化軌道を導いた。さらには，現時点の最小基底関数とされている double- ζ 型関数にも対応可能にし，精度化も達成した。

【予備的検討 反応性軌道と参照関数】

既存の反応性軌道法に射影反応軌道 (Projected Reactive Orbital, PRO) 法がある。その実行のためにはまず，「参照関数」と呼ばれる軌道を任意に定義する必要がある。参照関数を被占分子軌道空間に射影することによって，電子供与に関わる「反応性軌道」を次のように得ることができる（空軌道も同様）。

$$\phi_{oc} = (\sum_i^{oc} d_{ir} \psi_i) / (\sum_i^{oc} d_{ir}^2)^{1/2} \quad (1)$$

しかし方法の根本をなす参照関数の定義方法には任意性の混入の余地があり，しばしばどのように定めてよいのかが不明である。具体的には，(1) double- ζ 型基底関数を用いたとき，参照関数に各種 AO をどのような割合で含めればよいのか，(2) 対称性の低い分子への適用の際，どの方向に参照関数を向かせれば良いのか，といった不明点が生じる。もし参照関数の決定作業から任意性を排除できれば，反応性軌道の実用性が増すものと考えられる。そこで本章では，三つの参照関数決定法のプログラム開発を行い，計算結果を検討した。まず Method 1 として，反応性軌道のエネルギー

$$\lambda_{oc} = (\sum_i^{oc} d_{ir}^2 \varepsilon_i) / (\sum_i^{oc} d_{ir}^2) \quad (2)$$

を極値にする既存の方法を調べた。その結果，本手法はエネルギーの面では反応性をよく記述する反応性軌道を与えるものの，反応中心の広がりのバランスが悪いことがわかった。つまり，本来軌道相互作用ではエネルギーだけではなく反応中心上の軌道の広がりにも重要な意味があるが，本手法では後者の重要性を過小評価しすぎていた。そこで Method 2 として，反応性軌道の反応中心の軌道の広がりの指標となる局在化率（式(3)）を最大にするような式を導出し，プログラム化した。本手法を検討した結果，得られる反応性軌道のエネルギーが低くなりすぎてしまっているという問題点があることなどが明らかになった。

$$f_{oc} = \langle \delta_r | \phi_{oc} \rangle^2 \quad (3)$$

これらの問題点を踏まえて，反応性指数

$$\rho_{oc} = -f_{oc} / \lambda_{oc} \quad (4)$$

を最大にする Method 3 を検討した。その結果，Method 3 がエネルギー，軌道の広がりの両方の点で，バランスの良い反応軌道を与えることが判明した。Method 3 で得られた反応性軌道による理論値は，芳香族アミンの塩基性の実験値 (pK_a) と，三種類の方法の中で最も良い相関を示すことがわかった (Fig. 1)。

本検討によって，反応性指数を最大にする手法が，優れた予測能とバランスを持つ反応性軌道を与えることが明らかになった。つまり，反応領域に局在化していて，しかも軌道エネルギーの高い軌道を得るという方針は，反応性軌道を得るための手段として妥当である。しかもこうした軌道は，何も参照関数という抽象的概念の導入で段階的に得なくても，直接的に得られるはずであると考えられた。

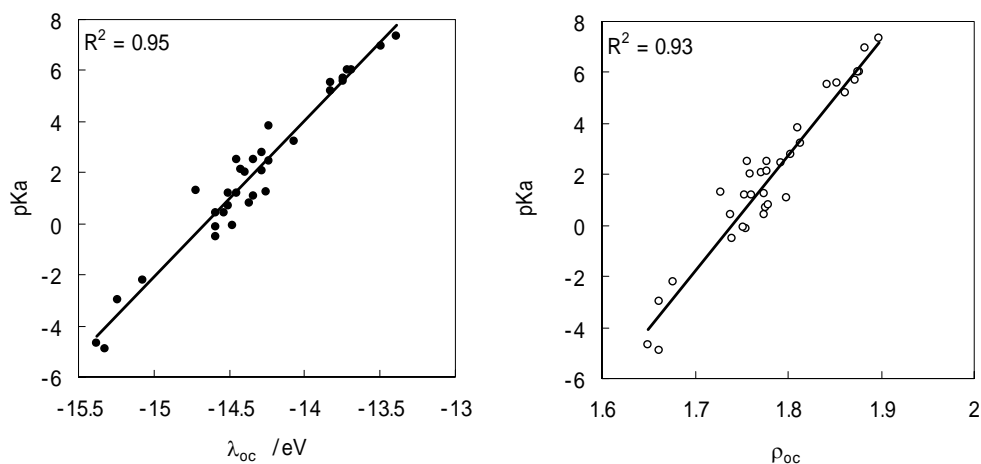


Fig.1 Method 3 で得られたPROの計算量とpKaとの相関

【反応性混成軌道法の開発と芳香族求電子置換反応の選択性への適用】

本章では，参照関数の概念を排除するため，まずサイト電子密度 f_{oc} と反応性指数 ρ_{oc} をそれぞれ

$$f_{oc} = \langle \phi_{oc} | \phi'_{oc} \rangle \quad (5)$$

$$\rho_{oc} = -f_{oc} / \lambda_{oc} \quad (6)$$

と定義し，この ρ_{oc} を最大にするような軌道を得ることを試みた。ここで ϕ'_{oc} は反応性軌道のうち，反応中心に属するLCAO成分だけを抜き出したものである。つまり f_{oc} 値は， ϕ_{oc} に属する電子のうち，反応中心Aに属する電子の割合を表す。このロー値の最大化で得られる反応性軌道をRHOと名づけた。式(6)は，superdelocalizabilityと形式的には似た量であり，これを最大化すれば，エネルギーが高く，且つ局在化した軌道を得ることができる。

このように定義したRHO法を用いて，アニソール，ニトロベンゼン，その他の類似化合物における軌道相互作用を調査した。HOMOではニトロベンゼンの反応における位置選択性（メタ選択性）を説明できないことが知られている。しかしRHOは，求電子置換反応において実験的に観測されている位置選択性と一致した結果を与えることが判明した(Fig. 2)。

Nitrobenzene

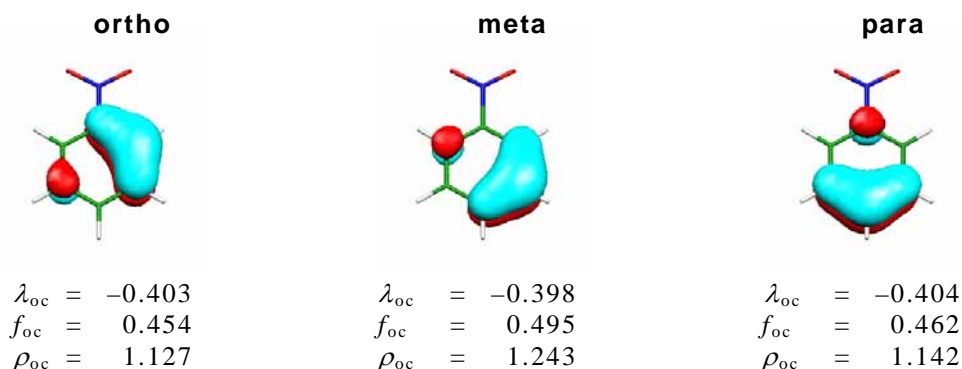


Fig. 2 アニソールとニトロベンゼンの各位置のRHO

次にRHOのカノニカルMO成分を解析したところ，HOMO以外の π 型MOも積極的に（ある場合にはHOMOよりも大きく）関与していることが明らかになった。さらに，本手法を他の単置換ベンゼンにも適用したところ，反応性とよく相関を示すことがわかった。多環式芳香族炭化水素中の炭素原子に関するRHO値も，部分速度比の実験値とよく

一致することがわかった。多環式芳香族炭化水素において、フロンティア軌道以外の多数の軌道が相互作用に関わっていること、ある場合には下位の MO の寄与がフロンティア軌道の寄与を上回ることが判明した。

【多中心版反応性混成軌道法の開発と Diels-Alder 反応の位置選択性への適用】

前章において、RHO 法は一反応中心の反応性を評価するように開発されており、Diels-Alder 反応のような多中心反応へはそのままでは適用できないので、本章では方法の拡張を行った。分子 X のトータルでの反応性が、反応点 k における反応性の和

$$\rho_{oc}(X) = \sum_k \rho_{oc}^k(X) \quad (7)$$

で与えられると仮定した。ただし

$$\rho_{oc}^k(X) = -f_{oc}^k(X) / \lambda_{oc}(X) \quad (8)$$

$$f_{oc}^k(X) = \langle \phi_{oc}(X) | \phi_{oc}^k(X) \rangle \quad (9)$$

である。

本章では、上で定義した多中心版 RHO 法を、Diels-Alder 反応の位置選択性に適用した。その結果、置換基によらず、反応部位に局在化した反応性軌道が得られることがわかった (Fig. 3)。Hoffmann らが指摘したように、Diels-Alder 反応のような多中心反応において、反応分子の間での軌道の重なりにおける位相関係は、反応性を決める重要な因子である。この効果を適切に取り込むためにも、軌道相互作用に基づく RHO 法などの適用が望ましいと考えられる。

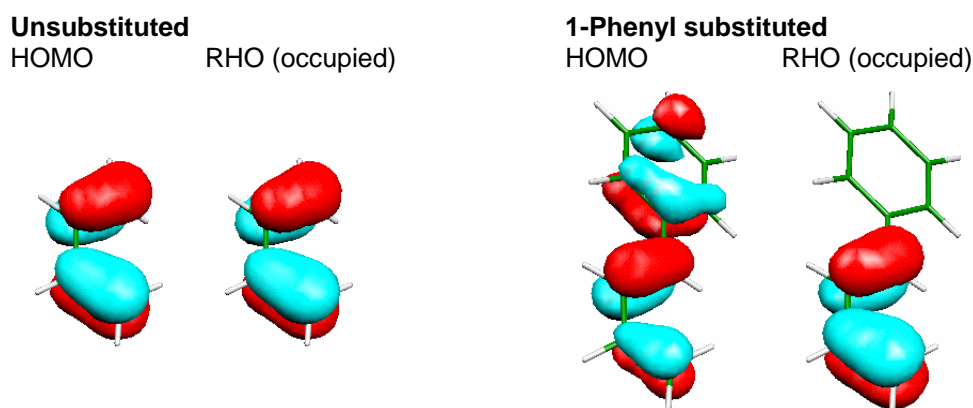


Fig.3 Butadiene と ((E)-Buta-1,3-dienyl)-benzene の HOMO と RHO

求めた RHO に基づき、ジエン内の各炭素の相対的反応性を式(9)の値の大きさに評価することができる。解析の結果、フロンティア軌道では例えば phenyl 基のついた butadiene の反応の位置選択性の予測に失敗するが、RHO 法では正しい予測をすることがわかった。

【結論】

以上のように著者は、反応性を評価するための新しい手法をいくつか提案した。具体的には、(1)参照関数の新しい自動決定法を開発した。(2)参照関数の概念を用いない RHO 法を提案した。さらにはそれを拡張し、(3)多中心反応への応用を可能にした。これらは、分子内・分子間の反応性解析において良い予測能を持つことが判明した。本手法の開発により、分子の局所的な反応性を簡便に評価することが可能になった。また本研究の結果から、化学反応性は、フロンティア軌道のみでは到底表現しきれないものであり、その合理的な解析のためには、RHO 法などの全 MO の寄与を考慮した手法の適用が不可欠であると結論される。