

氏名・(本籍)	みぞ ぐち のり ゆき 溝 口 則 幸
学位の積類	理 学 博 士
学位記番号	理第 824 号
学位授与年月日	昭和61年3月11日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和51年3月 東京学芸大学大学院教育学研究科 (修士課程)理科教育学専攻修了
学位論文題目	共役炭化水素の磁化率と芳香族性の理論 — 特に分子のトポロジーとの関係 —
論文審査委員	(主査) 教 授 中 島 威 教 授 阿 部 武 弘 教 授 池 上 雄 作 教 授 旗 野 昌 弘

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 共役化合物の磁性の π 電子理論の概観
- 第3章 磁性とトポロジー
- 第4章 磁性とサーキット：積分表示の方法の磁性への応用
- 第5章 共鳴エネルギーについての二三の結果

論文内容要旨

ヒュッケル分子軌道法を用いた共役化合物の磁性の理論には、McWeeny と Pople による二つの方法がある。共に London 近似を用いているが、前者は普通の摂動論によるものであり、後者は特性多項式を用いるものである。これらの理論は、ベンゼンやその誘導体が大きな反磁性異方性を持つことや、そのプロトンの核磁気共鳴スペクトルの共鳴吸収の位置が低磁場側にシフトすることの説明に用いられてきた。

本研究では、McWeeny と Pople の理論を用いて、共役化合物の π 電子の寄与による磁化率（London 磁化率）や環電流が、分子のトポロジー（結合の枝分れの仕方、サーキット）にどのように依存するかを論じた。さらに、相原と Gutman らによる Topological Resonance Energy (TRE) 理論についても言及した。その結果は、次の通りである。

第3章では、共役化合物の磁性とトポロジー（結合の枝分れの仕方）の関係を表す次のいくつかの結果を得た。

1) McWeeny の理論において、重要な役割りを果たす複素結合—結合分極率について調べ、部分複素結合—結合分極率 $\bar{\pi}_{J,(rs)}(tu)$ と部分 Coulson 結合次数 $P_{J,rs}$ の間の、結合の枝分れの仕方に応じた次の五つの関係式 A—E を証明した。

部分グラフ G 1 内の結合に対して

$$\begin{aligned} \text{A} \quad & \bar{\pi}_{J,(vw)}(rs) = \bar{\pi}_{J,(vw)}(st) \\ \text{B} \quad & P_{J,rs} + \beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(rs) = P_{J,st} + \beta \bar{\pi}_{J,(st)}(st) \\ \text{C} \quad & P_{J,rs} + \beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(rs) = \beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(st) \end{aligned}$$

部分グラフ G 2 内の結合に対して

$$\begin{aligned} \text{D} \quad & \bar{\pi}_{J,(vw)}(r's') = \bar{\pi}_{J,(vw)}(s't') + \bar{\pi}_{J,(vw)}(s'u') \\ \text{E} \quad & P_{J,r's'} + \beta \bar{\pi}_{J,(r's')}(r's') = \beta \bar{\pi}_{J,(r's')}(s't') \\ & \quad \quad \quad + \beta \bar{\pi}_{J,(r's')}(s'u') \end{aligned}$$

ここで、G 1 と G 2 は図 1 に示したものであり、 β は共鳴積分である。

2) これらの関係式を用いることにより、次のような磁性についてのいくつかの重要な結果を得ることができる。

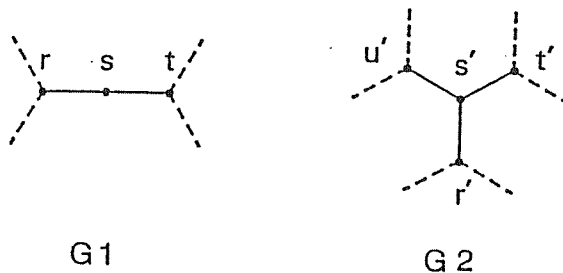


図1 部分グラフ G 1 と G 2

a) 結合は非環状性結合と環状性結合の二種類に分類できる。非環状性結合 $r-s$ に対しては、

$$\bar{\pi} J, (rs) (vw) = 0$$
$$P J, rs + \beta \bar{\pi} J, (rs) (rs) = 0$$

が成り立つことを証明した。これらの式は、非環状性結合が London 磁化率にいかなる寄与もせず、“結合”電流（環電流）の誘起にいかなる寄与もしないことを示している。例えば、よく知られているところの非環状共役化合物の London 磁化率が 0 であるという事実は、この結論から導出できる一つの特別な例である。

b) 従来は、環電流と“結合”電流は同一のものであるとみなされてきた。しかし、これらが一致するのは、ある条件が満たされている場合のみであることを明らかにした。

c) 多くの共役化合物の“結合”電流が計算され、プロトンの NMR ケミカルシフトの解釈に用いられてきた。この“結合”電流が意味を持つためには、電流保存則を満たしていなければならない。しかし、これについての厳密な証明はなされていない。

そこで、図 1 に示した部分グラフ G 1 と G 2 内の結合の部分“結合”電流 $Q_J, (rs)$ に対して、次の二つの方式が成り立つことを証明した。

部分グラフ G 1 内の結合に対して

$$Q_J, (rs) = Q_J, (st)$$

部分グラフ G 2 内の結合に対して

$$Q_J, (r's') = Q_J, (s't') + Q_J, (s'u')$$

これらの式は、“結合”電流が電流保存則を満たすことを示している。

第 4 章では、磁性とサーキットの関係を表す次のいくつかの結果を得た。

1) サーキット磁化率を積分表示し、それをを用いて、次のようなサーキット磁化率に対する規則を証明した。

サーキット磁化率に対する規則：サーキット磁化率の符号は、そのサーキット内の炭素原子の数（員数）のみで決まり、員数が $4n + 2$ ならば反磁性であり、 $4n$ ならば常磁性である。

2) サーキット電流に対してもサーキット磁化率と同じ規則が成り立つことを証明した。

これらの規則は一般的に証明されたものなので、ある条件を満たす限りにおいて、すべての共役化合物に適用でき、非常に有用である。その条件とは、交互炭化水素であること。結合性軌道が完全に充たされていること、非結合性軌道を持たないことである。これらの規則により、例えば、ベンゼン系炭化水素が大きな反磁性異方性を持ち、その環電流が反磁性であることを説明できる。

熱力学的安定性に対するヒュッケル則に類似した規則が、磁化率及び環電流に対しても成り立つことが証明されたため、磁性に基づく芳香族性と熱力学的安定性に基づく芳香族性が、どのよ

うな場合に一致し、どのような場合に一致しないかが明らかになった。

上の1)と2)の Pople 方法における結果は、McWeeny の理論における複素結合-結合分極率にも反映しているはずである。実際、複素結合-結合分極率とサーキットの間には、次の3)と4)で示される密接な関係がある。

3) 部分複素結合-結合分極率を特性多項式で表すと、次のようになる。

a) $P_{J,rs} + \beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(rs)$ は、共役化合物のグラフ G からサーキット C_j 及びそれに隣接するすべての結合を除いて得られるサブグラフ $G \ominus C_j$ の特性多項式 $P(G \ominus C_j; X)$ で、

$$P_{J,rs} + \beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(rs) = \sum_j^{rs \in C_j} [P(G \ominus C_j; X_J) / P'(G; X)]$$

のように表される。ここで、 $\sum_j^{rs \in C_j}$ は結合 $r-s$ を含むすべてのサーキットについての和であり、 $P'(G; X)$ は $P(G; X)$ の X についての一次の微分である。

b) 部分複素相互結合-結合分極率 $\bar{\pi}_{J,(rs)}(tu)$ は、同様に

$$\beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(tu) = (-1)^\eta \sum_j^{rs,tu \in C_j} [P(G \ominus C_j; X_J) / P'(G; X_J)]$$

のように表される。ここで、 η はサーキット C_j において、 $r \rightarrow s$ と $t \rightarrow u$ が同じ方向である時は1、反対方向である時は0であり、 $\sum_j^{rs,tu \in C_j}$ は二つの結合 $r-s$ と $t-u$ を共に含むすべてのサーキットについての和である。

c) 部分複素自己結合-結合分極率 $\bar{\pi}_{J,(rs)}(rs)$ は、上記の場合とは異なり、

$$\beta \bar{\pi}_{J,(rs)}(rs) = -P(G \ominus e_{rs}; X_J) / P'(G; X_J)$$

のように表される。ここで、 $G \ominus e_{rs}$ はもとのグラフ G から結合 e_{rs} 及びそれに隣接するすべての結合を除いて得られるサブグラフである。

4) 上の複素結合-結合分極率の特性多項式表示を用いて、さらにその積分表示を求め、複素結合-結合分極率のサーキット依存性を表す次の規則を証明した。

a) $P_{rs} + \beta \bar{\pi}(rs)(rs)$ は、結合 $r-s$ を含むすべてのサーキットの寄与の和からなり、各サーキットの寄与はその員数が $4n+2$ であれば反磁性的であり、 $4n$ であれば常磁性的である。

b) $\beta \bar{\pi}(rs)(tu)$ は、二つの結合 $r-s$ と $t-u$ を共に含むすべてのサーキットの寄与の和からなり、各サーキットの寄与はその員数が $4n+2$ であれば反磁性的であり、 $4n$ であれば常磁性的である。

c) $\beta \bar{\pi}(rs)$ (rs) は常に常磁性的である。

5) さらに、複素結合-結合分極率の特性多項式表示を用いて、“結合”電流とサーキット電流の関係を示す次の式を証明した。

$$Q_{J, (rs)} = \sum_j^{rs \in C_j} Q_{J, (C_j)}$$

ここで、 $Q_{J, (C_j)}$ はサーキット C_j の部分サーキット電流である。

上の式と第3章の2)のb)の結果により、電流の三つの表現，“結合”電流，環電流，サーキット電流の相互の関係が明らかになった。

第5章では TRE 理論に関する次のことを論じた。

1) [N] アヌレンのグラフの各結合に、方向と重みを与えることにより、[N] アヌレンの TRE 理論における参照構造を表すグラフが得られることを示し、さらにそれを用いて [N] アヌレンの参照構造のいくつかの性質を明らかにした。そして、“参照”型 [N] アヌレンの軌道エネルギーをただちに書き下せる、ある便利な方法を与えた。

2) 上の1)の方法により、多環共役系に対する参照構造を表すグラフを得ることができるかどうかを検討した。その結果は、次の通りである。

a) 環が縮合している系に対しては、ナフタレンのように二つの環の員数が等しい場合を除き、不可能である。

b) 環が縮合していない系に対しては、環の数にかかわらず可能である。

3) TRE の Coulson の積分表示を用いて、結合交替がある多環共役化合物に対しても、一般化されたヒュッケル則が成立することを証明した。

論文審査の結果の要旨

溝口則幸提出の論文は、共役炭化水素の芳香族性の指標と考えられている磁化率及び共鳴エネルギーが分子のトポロジーにどのように依存しているかを、Hückel 近似の枠内で、研究したものである。

第1章序論に続き、第2章では π 電子による London 磁化率に関する従来の理論が概観されている。

第3章は、磁化率の摂動理論で用いられる複素結合-結合分極率と分子のトポロジーの間の関係を調べたものである。部分複素結合-結合分極率と部分結合次数との間に、結合の枝分れに応じた5つの関係式が存在することを証明し、この結果から、非環状性結合は環電流に何らの寄与もしないこと、結合電流が電流保存則を満足していることおよび環電流と結合電流が一致するのは条件付きであることを示した。

第4章は、サーキット磁化率に、芳香族性に関する Hückel 則に似た規則が存在することを示したものである。すなわち、サーキット磁化率はその員数が $4n + 2$ であれば反磁性、 $4n$ であれば常磁性で、分子の磁化率はサーキット磁化率の和で与えられる。以上の規則から、カタ縮合ベンゼン系炭化水素では、すべてのサーキット磁化率は反磁性であるが、ペリ縮合ベンゼン系炭化水素では、常磁性サーキット磁化率が少くとも1つ存在することを示した。さらに、すべてのサーキット磁化率が反磁性である場合は、共鳴エネルギーから推定される芳香族性と磁化率の間により相関があるが、反磁性サーキット磁化率と常磁性サーキット磁化率が共存する系では、この相関が崩れることが指摘されている。さらに複素結合-結合分極率のサーキット依存性に関する幾つかの有用な規則が導出されている。また、結合電流、環電流、サーキット電流の間の相互関係が明らかにされている。

第5章では、Dewar 型共鳴エネルギーの数式的表示である Topological Resonance Energy (TRE) における参照構造を表わすグラフの諸性質が、単環、多環共役炭化水素について、くわしく調べられている。さらに TRE を用いて、結合交替がある多環共役炭化水素に対しても、一般化された Hückel 則が成立することを示した。

以上本論文は、共役炭化水素の磁化率と共鳴エネルギーが分子のトポロジーを如何に反映しているかについて、多くの有用な知見を加えたもので、著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、溝口則幸提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。