

氏名（本籍）	松岩 浩平（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第84号
学位授与日付	平成29年3月24日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	閉殻型分子内 $\pi-\pi$ およびカルコゲン-カルコゲン相互作用の挙動：QTAIM 二元関数解析法による解明
学位論文審査委員	（主査）教授 橋本 正人 （副査）教授 坂本 英文 准教授 林 聡子 中西 和郎（学外委員）

## 論文内容の要旨

【第1章 緒言】 化学結合や非結合相互作用は、様々な分野で大変重要な役割を果たしている。化学結合は、実験的に結合エネルギーを求める等して、その強さを知ることができる。しかし非結合相互作用は、非常に弱いものから化学結合程度に強いものもあるが、実験的に明らかにできるものは少ない。このような状況下、Bader氏によって提唱されたAtoms-in-Molecules法(QTAIM)<sup>1</sup>は、化学結合や相互作用の性質を解明できるものとして大きな期待が寄せられている。QTAIMは、原子間の結合や相互作用方向に現れるBCP (bond critical point:  $r_c$  or  $-\ast$ 、電荷密度( $\rho$ )が最小となる点)とよばれる特異点におけるAIM諸関数の特性によって、結合や相互作用を論じる。AIM関数は、 $\rho_b(r_c)$  (electron density),  $\nabla^2\rho_b(r_c)$  (Laplacian of  $\rho_b(r_c)$ ),  $H_b(r_c)$  (total electron energy density:  $H_b(r_c) = V_b(r_c) + G_b(r_c)$ ),  $V_b(r_c)$  (potential energy density),  $G_b(r_c)$  (kinetic energy density)等が重要である。所属研究室では、実験化学者の立場に立ち、弱い相互作用から強い相互作用全体を統一かつ有効に解析できる方法を模索し、QTAIM二元関数解析法(QTAIM-DFA)を提案した<sup>2-5</sup>。本法は、 $H_b(r_c)$ を  $H_b(r_c) - V_b(r_c)/2 (= (\hbar^2/8m)\nabla^2\rho_b(r_c))$  でプロットし、最適化構造のデータに加え、最適化構造周辺における摂動構造に対応するデータを加味して解析を行う。図1にその方法を示した。また $\theta$ および $\theta_p$ を用いて、相互作用の解析や分類を行うが、その概略的基準をスキーム1に示した。これより、例えば、同じ水素結合でもはっきりとそれらの強さの違いを評価できるようになった。

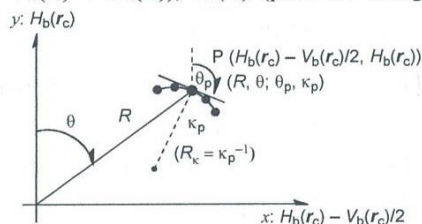
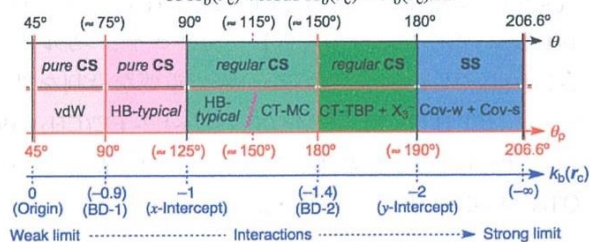


Figure 1. Polar ( $R, \theta$ ) coordinate representation of  $H_b(r_c)$  versus  $H_b(r_c) - V_b(r_c)/2$ .



Scheme 1. Rough classification of interactions by  $\theta$  and  $\theta_p$ , together with  $k_b(r_c)$  ( $= V_b(r_c)/G_b(r_c)$ ).

本研究では、以下の3点に成功した。

1. QTAIM-DFA解析法で最も重要となる「摂動構造の作成法」の提案。(第2章)
2. 「 $\pi-\pi$ 相互作用」の解析。(第3章～第5章)
3. 「中性分子・ラジカル分子・カチオン分子、アニオン分子」など様々な電子状態の化学種における、「第16族元素間の非結合相互作用」の解析。(第6章、第7章)

【第2章 QTAIM-DFAのための摂動構造の作成】 QTAIM-DFA解析法で最も重要となる、「摂動構造の作成法」としてNIV法を考案し、van der Waals力、水素結合、電荷移動相互作用、共有結合などを有すると考えられる35種類の化学種に適応して、相互作用の解析・評価・分類に成功した<sup>5</sup>。これにより、遷移状態を含む不安定化学種でも解析ができるようになった。

【第3章 ジエタノジヒドロナフタレンおよびその誘導体における $\pi-\pi$ 相互作用の解明】  $\pi-\pi$ 相互作用は芳香環をもつ有機化合物間に働く力で、通常の分子間力よりやや強く、様々な分子の立体配座や超分子構造形成に影響を与えている。特にDNAの二重らせんの高次構造の安定化には、核酸塩基間の $\pi-\pi$ 相互作用や疎水結合によるスタッキング構造の形成が、核酸塩基間の水素結合とともに大きく作用している。またタンパク質分子の安定化や、ポリスチレンなどの合成樹脂、液晶などの物性にも $\pi-\pi$ 相互作用



の寄与がある。そこで、ジエタノジヒドロナフタレン(1)およびその誘導体を標的化合物として(Chart 1)、QTAIM-DFAを適応し、分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を解析した。アルケニル系のみならず、フェニル系についても解析を行った。着目した炭素-炭素間における $\pi$ - $\pi$ 相互作用は、非共有結合性の典型的な水素結合(*typical*-HB-nc)の特性をもつことを明らかにした<sup>6</sup>。

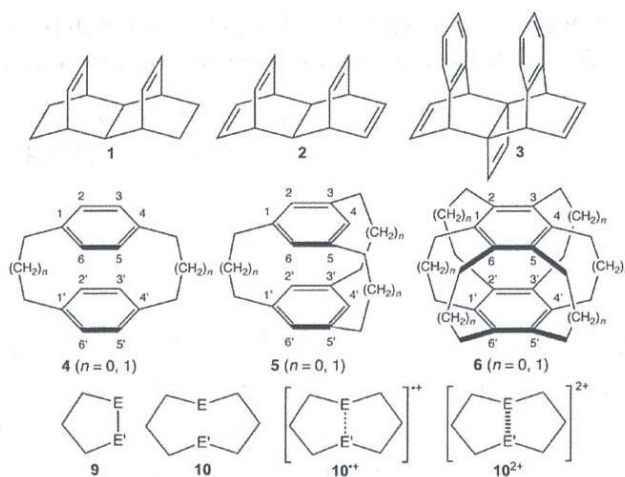
【第4章 ジエタノジヒドロナフタレンおよびその誘導体における $\pi$ - $\pi$ 相互作用の解析】

3章で論じた標的化合物のエタノ架橋をエテノ架橋に置換したジエタノジヒドロナフタレンおよびその誘導体(2, 3)について解析を行った(Chart 1)。その過程で、図2に示すように炭素-炭素間に2種のbond path (BP)およびBCPが現れ、van der Waals力程度から*typical*-HB程度の働きをしていることを明らかにした<sup>7</sup>。

【第5章 シクロファン類における $\pi$ - $\pi$ 相互作用の解析】  
対面したフェニル基をもつシクロファン類(4-6)を標的化合物とした。対面する芳香環について、炭素-炭素間距離よりも両炭素の2p軌道の方向が $\pi$ - $\pi$ 相互作用の強さに起因する重要な因子であることを明らかにした(図3)<sup>8</sup>。

【第6章 REE'Rおよび*cyclo*-1,2-EE'(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (E, E' = O, S, Se, Te)におけるE-E'結合の解析】  
カルコゲン-カルコゲン結合は医薬や生化学等、幅広い分野で重要な役割を果たしている。HEE'H (7), MeEE'Me (8), *cyclo*-1,2-EE'(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (9)について種々の電子状態におけるE-E'結合の挙動をQTAIM-DFAを用い、解析・評価・分類した<sup>9</sup>。

【第7章 *cyclo*-[E(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E'] (E, E' = O, S, Se, Te)におけるE-E'相互作用の解析】  
*cyclo*-[E(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E'] (10)を標的化合物として、種々の電子状態における渡環E-E'非結合相互作用の挙動について解析・評価した。E, E' = Oの場合、E-E'相互作用の強さは $10 < 10^+ < 10^{2+}$ であった。 $10^{2+}$ においてE, E' = S, Se, Teの場合、E-E'相互作用の強さは弱い共有結合と同程度であり、S\*-Teの場合はCT-MC、Se\*-Teの場合はCT-TBPであった。 $10^{2+}$ (E, E' = S, Se, Te)のE-E'相互作用は9 (E, E' = O)のE-E'結合にきわめて近い挙動を示した<sup>10</sup>。



(E, E') = (O, S, Se, and Te;  $\gamma_E \leq \gamma_{E'}$ )

Chart 1. Compounds 1-6, 9-10

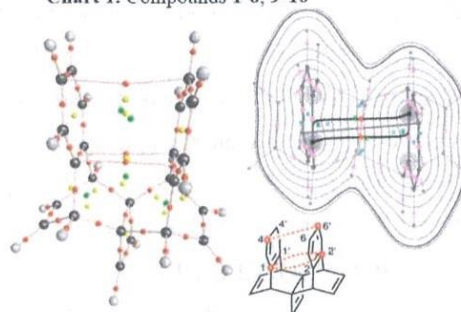


Figure 2. Molecular graph of 3 (C<sub>2</sub>) and the contour plots with MP2/6-311(d) (b).

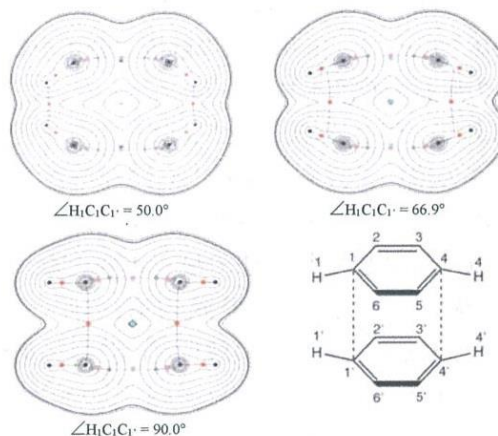


Figure 3. Contour plots of  $\rho(r)$  at  $\angle H_1C_1C_1' = 50.0^\circ, 66.9^\circ$ , and  $90.0^\circ$ , drawn on the  $\sigma_h$  plane.

## References

- 1 *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, ed. by R. F. W. Bader, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- 2 W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10050–10057; *ibid* **2008**, *112*, 13593–13599.
- 3 W. Nakanishi, S. Hayashi, *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 181–197.
- 4 W. Nakanishi, S. Hayashi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7423–7430.
- 5 W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Matsuiwa and M. Kitamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1293–1305.
- 6 K. Matsuiwa, S. Hayashi, W. Nakanishi, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2344–2353.
- 7 K. Matsuiwa, Y. Sugibayashi, Y. Tsubomoto, S. Hayashi, W. Nakanishi, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 90–100.
- 8 K. Matsuiwa, S. Hayashi, W. Nakanishi, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 1774–1782.
- 9 S. Hayashi, K. Matsuiwa, H. Miza, W. Nakanishi, *Heteroatom Chem.* **2014**, *25*, 449–472.
- 10 S. Hayashi, K. Matsuiwa, N. Nishizawa, W. Nakanishi, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11963–11976.

## 論文審査の結果の要旨

提出された学位論文につき、審査委員会にて2月6日の公聴会実施後に議論を行った。論文内容はすでに掲載された、あるいは掲載が決定した論文に基づいており、特段の問題はないものと判断した。但し、英文の書き方やタイプミスについての指摘がなされ、修正版の作成が必要であることとした。また、投稿論文について、本審査用の業績目録提出後に三つ目の筆頭著者論文が掲載決定し、審査委員会実施時には掲載のための校正段階にあるとの報告がなされ、業績としても適切であると判断した。したがって、最終試験の結果を考え合わせ、学位授与に値するものと結論付けた。

## 最終試験の結果の要旨

2月6日に、審査委員の四名全員出席のもとで公聴会(講演30分、質疑60分)を実施した。参加者は40名程度であった。論文の内容や背景、手法、意義等について10件を超える質問がなされ、申請者は的確に回答及び議論を行っていた。以上のことから、審査委員会は講演及び質疑は適切になされていたと判断し、最終試験合格に値すると結論した。