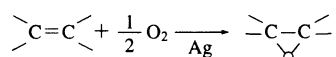


銀表面上でのオレフィンの部分酸化反応のメカニズム： Dipped Adcluster Model による理論的研究*

中辻 博*, 胡 振明*

1. はじめに

固体表面は数多くの重要な触媒反応場を提供している。銀触媒を用いてエチレンよりエチレンオキシド (EO) を生成する反応はその一つの例である。



エチレンオキシドは不凍液、エステル繊維、界面活性剤、その他多くの有機合成プロセスの中間原料として重要な化合物であり、エチレンの銀接触酸化による合成は実際の工業化学において最も重要なプロセスの一つとなっている¹⁾。しかしながら現在の工業プロセスではエチレンの15~20%を炭酸ガスとして放出せざるを得ない状況にある。炭酸ガスの問題は地球温暖化、環境汚染の観点からも改善が必要とされることもあって、現在、高収率プロセスあるいは高選択性の触媒の開発に多くの努力が払われている。そのためにも、化学的基礎である反応メカニズムの解明は重要な課題である。

これまでエチレンの部分酸化反応機構の解明には、実用上の観点から多くの仕事が蓄積されてきた^{2)~10)}。また、反応の研究の例は少ないが、表面科学的なアプローチもなされ、特にLEED, XPS, UPSなどの表面分析法による酸素吸着などの研究が行われている。そ

れにもかかわらずそれらの反応の本質は未だに分っていないのが現状である。エチレンの部分酸化反応には銀のみが唯一高い活性と選択性を示し、その他の金属では完全酸化が起こってしまい、二酸化炭素と水が生じる。また、同じ銀触媒を用いてもプロピレンなどのオレフィンでは主に完全酸化が起こる^{11)~15)}。このような銀の特異的な触媒作用は何によるのか、非常に興味深い問題である。

このような表面触媒反応のメカニズムを解明するためには、どうすればよいだろうか？ 表面—吸着分子相互作用系は有限系である「吸着分子」と無限系である「表面」を含んでおり、理論的に扱うにはなんらかのモデル化が必要となる。このモデル化には、しばしばcluster model (CM) が用いられ、さまざまな系において成功を収めてきた。我々の研究室でもCMを用いた研究例はいくつか報告している^{16)~20)}。しかしながら、表面のモデルとして考えた場合、CMはクラスタの背後にあるバルク固体の効果を無視しているという欠点を持ち、金属表面上での酸素吸着やオレフィンの酸化反応など、金属と吸着酸素間の電子移動の効果が大きい系に対しては不適當であることがわかる。

我々は、金属表面上での電子移動を伴う化学吸着及び触媒反応を研究するため、新しい理論モデル、dipped adcluster model (DAM) を提案してきた^{21), 22)}。我々はDAMを用いて、パラジウム表面への酸素吸着²¹⁾、アルカリ金属表面上へのハロゲン分子の吸着に伴う化学発光と電子放出²³⁾、銀表面上での酸素分子の吸着と解離吸着などを理論的に初めて解明することができた²⁴⁾。最近、我々はDAMを用いて銀表面における酸素活性化のメカニズムと、オレフィンの部分酸化反応のメカニズムを明らかにした^{25)~29)}。本稿ではとくにオレフィンの部分酸化反応のメカニズムを中心に紹介する。DAMの理論、方法やこれらの関連研究については既

* Mechanism of the Partial Oxidation of Olefins on a Silver Surface: Dipped Adcluster Model Study

* Hiroshi Nakatsuji and Zhen-Ming Hu 京都大学工学研究科合成・生物化学専攻

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Key words : Dipped Adcluster Model(DAM), Metal Surface, Chemisorption, Silver, Oxygen, Olefin Catalytic Reactions, Epoxidation

にいくつかの総説もあるので^{30)~34)}, それらも参考にしたい。

2. エチレンの部分酸化反応

接触酸化法によりエチレンからエチレンオキシドを生成する触媒は銀のみである。この反応に関する研究の注目すべき点は、銀の特異的な触媒作用が何に起因するのかということである。これについては種々の表面分析法によって表面上の原子、分子の吸着状態や反応中間体に関する議論なども報告されており^{7)~9), 35)~39)}, また分子軌道法により表面で起こり得る相互作用や反応機構に関する研究もいくつか報告されている^{40)~42)}。それらの研究から、銀の特異的な触媒作用が吸着酸素種の反応性に起因することが明らかにされた。反応機構についてはいくつかの仮説が提出されているが、反応機構と活性な吸着酸素種および反応選択性などについて明確な答えは得られていない。銀表面上の酸素吸着に関するさまざまな研究結果から、吸着酸素は分子状のスーパーオキシド (O_2^-)、パーオキシド (O_2^{2-}) 及び原子状の酸素種 (O^- , O^{2-}) として存在することがわかっている。しかし、エチレンの部分酸化反応の活性種は分子状吸着のスーパーオキシドなのか、原子状の吸着酸素種なのかは研究者により意見が分かれている。

酸素吸着系は金属-酸素間の電子移動が本質であると考えられ、理論的にこれらの化学吸着を定量的に記述した例はない。この系を理論的に表現することに成功したのは我々の DAM を用いた研究だけである²⁴⁾。この研究から、銀表面上の吸着酸素は分子状のスーパーオキシド種 (O_2^-) とパーオキシド種 (O_2^{2-}) の両方が存在することが確かめられ、解離吸着種はパーオキシド種から導かれることがわかった。また、スーパーオキシド種はエンドオン吸着構造であり、電子移動により銀原子に結合した酸素原子の方が大きな負電荷を持ち、スピン密度は末端の酸素原子の方が大きくなっていることを明らかにした。スピン密度はラジカル軌道すなわちフロンティア軌道の電子雲の偏りに相当しており、この末端の酸素原子はエチレンの部分酸化反応に高い反応性を持つことを示唆している²⁴⁾。

ここでは銀表面上でのエチレンの部分酸化反応について、「電子的な反応メカニズム」、「分子状吸着酸素と原子状吸着酸素の反応性」、「銀触媒の効果」の解明を目的として非経験的分子軌道法を用いた研究を紹介する²⁵⁾。エチレンは清浄な銀表面上には吸着しないことが実験的に知られているので、部分酸化反応は吸着酸素種と気相中に存在するエチレンとの反応から始まると考えられる。図1は葛蒲により想定されたこの系の反応スキームである¹⁾。図1aは分子状スーパーオ

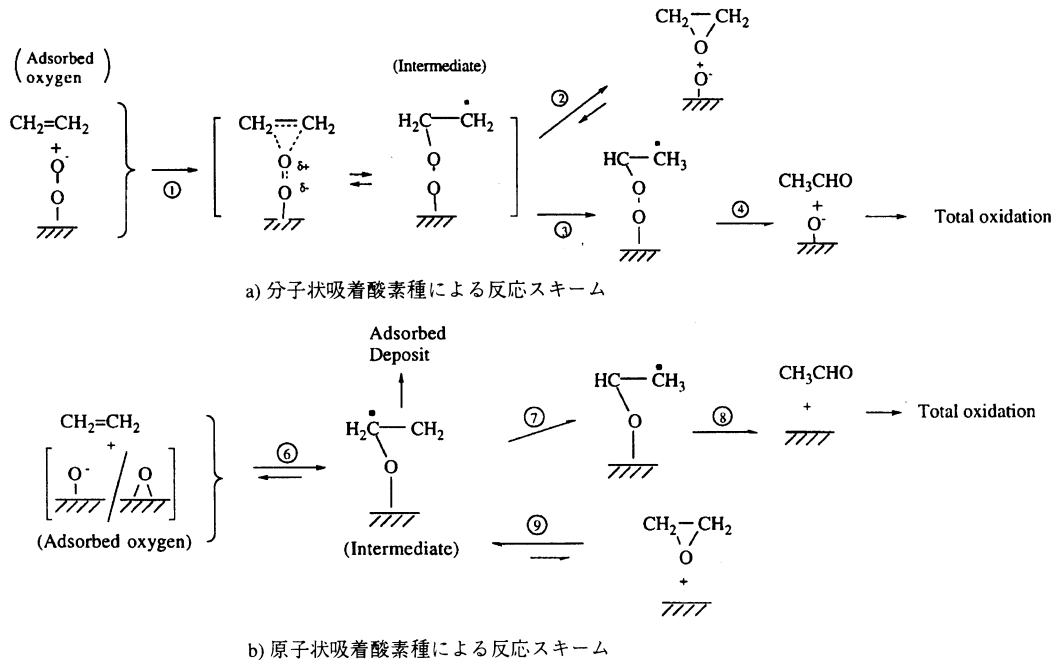


図1 エチレンの部分酸化反応スキーム

キシド種による反応スキームを表わしている。まず、気相中のエチレンがスーパーオキシド種の端の酸素原子に攻撃し、中間体まで反応が進行する。この中間体から、C-O結合が生成してエチレンオキシドが生成し、原子状吸着酸素種が銀表面上に残る。また一方では、中間体から水素原子が転移することによってアセトアルデヒドを生成する経路も存在し、このアセトアルデヒドは吸着酸素と反応して、炭酸ガスと水となって燃えてしまうことが実験的に知られている⁹⁾。同様の反応スキームで原子状吸着酸素による反応も存在する(図1b)。この萑蒲機構は後で示すようにこの反応の核心を着いたものであり、高く評価される。

図2には、計算に用いたAg₂O₂C₂H₄アドクスターモデルを示す。分子状吸着酸素による反応経路について得られた反応中間体や遷移状態の構造及びエネルギーレベルを図3に示す。まず酸素は表面からの電子移動によってスーパーオキシド種として吸着し、その吸着エネルギーは26.9 kcal/molと計算された。次にエチレンがフロンティア電子密度の大きな末端酸素原子を攻撃し、11.3 kcal/molという低いエネルギーバリアを経て、吸着中間体を生成する。中間体からエチレンオキシド生成のためのバリアは1.8 kcal/molとかなり低く、また生成物に比べて安定すぎる中間体が存在しないことから、この反応はスムーズに進行することが

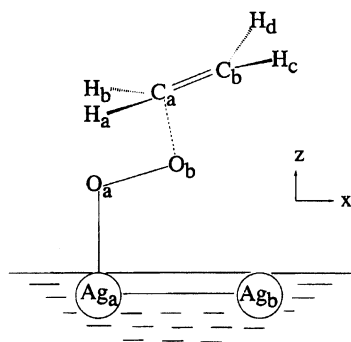


図2 Ag₂O₂C₂H₄ アドクスターモデル。Ag-Agの距離とO_a-Ag-Agの角度はそれぞれ2.8894 Åと90.0°に固定した。

わかる。一方、完全酸化を導くアセトアルデヒド生成過程のバリアは71.5 kcal/molと、先程の1.8 kcal/molに比べ非常に大きく、完全酸化へ向かう経路はエネルギー的に進みにくいことがわかる。

図4は原子状吸着酸素によるエチレンの部分酸化及び完全酸化反応の反応経路のエネルギー図である。これらの構造の計算には電子相関を含めたMP2法を用いた²⁶⁾。銀表面上での原子状酸素の吸着エネルギーは16.8 kcal/molと計算され、7 kcal/molという低いエネルギーバリアを経て、吸着中間体を生成する。分子状酸素による反応の場合と同様に、中間体から2つの経

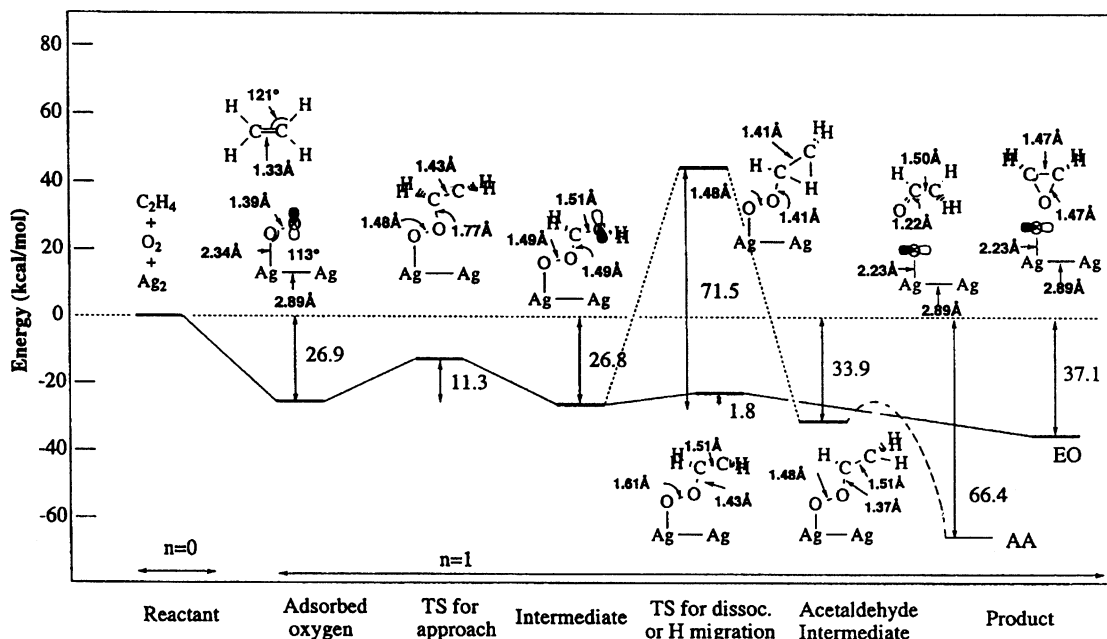


図3 分子状酸素によるエチレンの部分酸化及び完全酸化反応のエネルギー図。実線は部分酸化反応の経路を示し、破線は完全酸化反応の経路を示す。

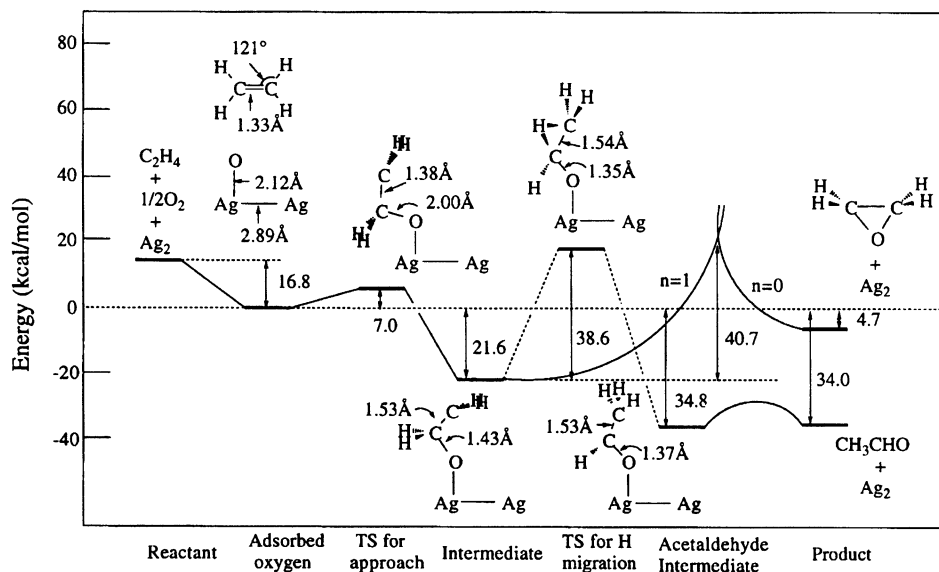


図4 原子状酸素によるエチレンの部分酸化及び完全酸化反応のエネルギー図。実線は部分酸化反応の経路を示し、破線は完全酸化反応の経路を示す。

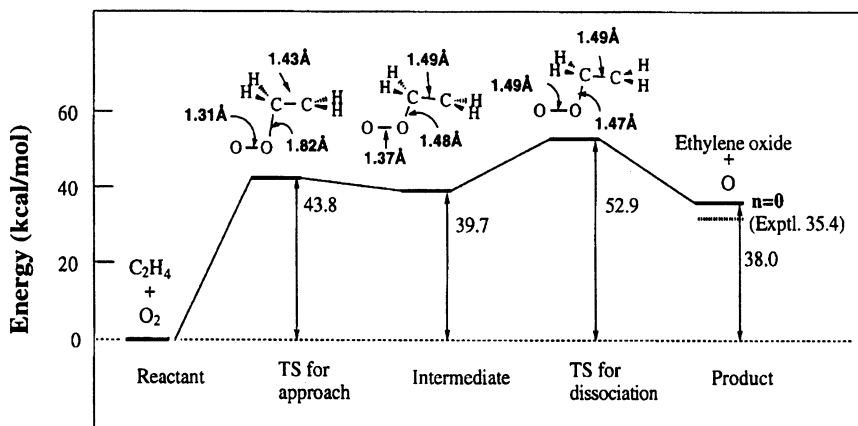


図5 銀表面がない場合エチレンの部分酸化反応のエネルギー図

路が存在する。エチレンオキッドへ向かう経路は構造変化と電子移動が同時に起こるため、 $n=1$ と $n=0$ のポテンシャル曲線の計算により、バリアは 40.7 kcal/mol と求まった。一方、水素が転移してアセトアルデヒドへ向かう経路ではバリアが 38.6 kcal/mol となり、完全酸化反応の機構の方がやや有利であることがわかる。このことから、原子状酸素によるエチレンの部分酸化反応は選択性が低く、エチレンのほぼ $1/7$ が完全酸化反応へ向かうという実験結果が説明される。しかしながら、原子状酸素も活性を持ち、エチレンオキッドを生成し得ることから、原子状吸着酸素による

反応を制御することで、より高い収率を得ることができ、可能性が我々の結果から示唆される^{25), 26)}。

次に銀触媒の効果についても調べた。図5の結果から分かるように、銀表面がない場合のバリアは高く、銀表面が反応を進みやすくしていることがわかる。この結果から、銀表面の効果として、吸着酸素種に電子を与え、末端の酸素原子を活性化することによって反応をスムーズに進行させていることがわかる。表1に銀表面上での分子状及び原子状酸素によるエチレンの部分酸化と酸化反応の活性化エネルギーおよび生成熱を示す。これらの結果から分かるように、スーパー

表 1 分子状及び原子状酸素によるエチレンの部分酸化と酸化反応の活性化エネルギーと生成熱

Reaction	Energy barrier	Heat of reaction ^{a)}
Molecularly adsorbed oxygen		
$O_2(a)/Ag + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O + O(a)/Ag$	11.3	10.2
$O_2(a)/Ag + C_2H_4 \rightarrow CH_3CHO + O(a)/Ag$	71.5	39.5
Atomically adsorbed oxygen		
$O(a)/Ag + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O + Ag$	38.6	21.5 (24.7)
$O(a)/Ag + C_2H_4 \rightarrow CH_3CHO + Ag$	40.7	50.8 (52.3)
Without Ag surface		
$O_2 + C_2H_4 \rightarrow O + C_2H_4O$	31.2	-13.2 (-11.3)
$O_2 + C_2H_4 \rightarrow O + C_2H_4O$	52.9	-38.0 (-35.4)

a) Values in parantheses show the experimental values.

オキシド種を介したエチレン部分酸化反応は高い活性と選択性を示している。

3. Cu, Ag, Au 表面における酸素活性化

ではなぜエチレンの部分酸化には銀のみが触媒として有効なのだろうか？ 我々はこれを調べるため、銀と同族の銅、金表面上での酸素活性化の可能性と反応のメカニズムを検討し、銅と金表面上で分子状スーパーオキシド種が存在すれば、エチレンの部分酸化によりエチレンオキシドが生成し得ることを明らかにした²⁷⁾。このことから、銅、金と銀の触媒効果の差異は吸着スーパーオキシド種の安定性に関係していると考えられる。金属表面上で酸素吸着系を記述するには、金属-酸素間の電子移動だけでなく、電子相関を正しく考慮することが必要である。そこでこの研究では、DAM と SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction)^{43)~46)}法を用いることにより、この二つの要請を解決した。SAC-CI 法は励起状態の電子相関を定量的に記述でき、この研究の目的に適っている。我々は、銅、銀、金表面において分子状吸着酸素の

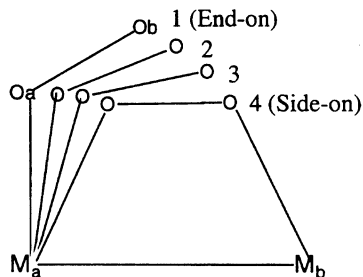


図 6 Cu, Ag, Au 表面における吸着酸素の移行経路

スーパーオキシド種からパーオキシド種への移行反応のエネルギー経路を計算した。図 6 はこの移行経路を示しており、図 7 は対応するポテンシャルエネルギー図を示している。ここでわかることは 3 種の金属全ての表面上で、エンドオンではスーパーオキシドが基底状態であり、サイドオンではパーオキシドが基底状態に

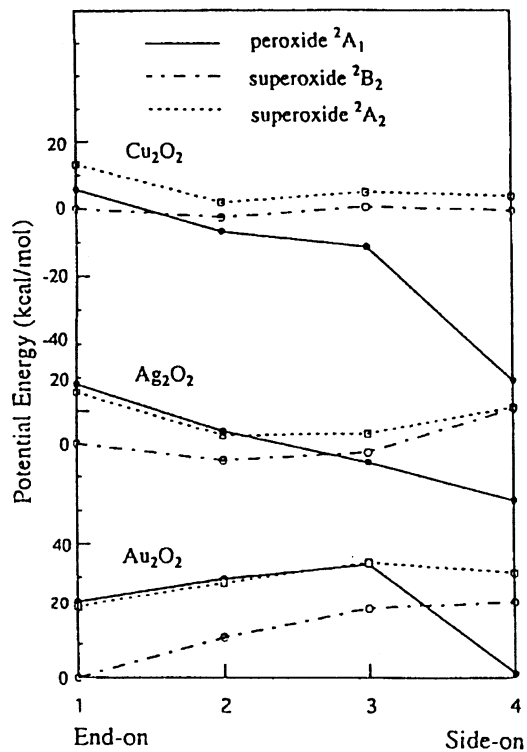


図 7 エンドオン吸着からサイドオン吸着へのポテンシャルエネルギー図

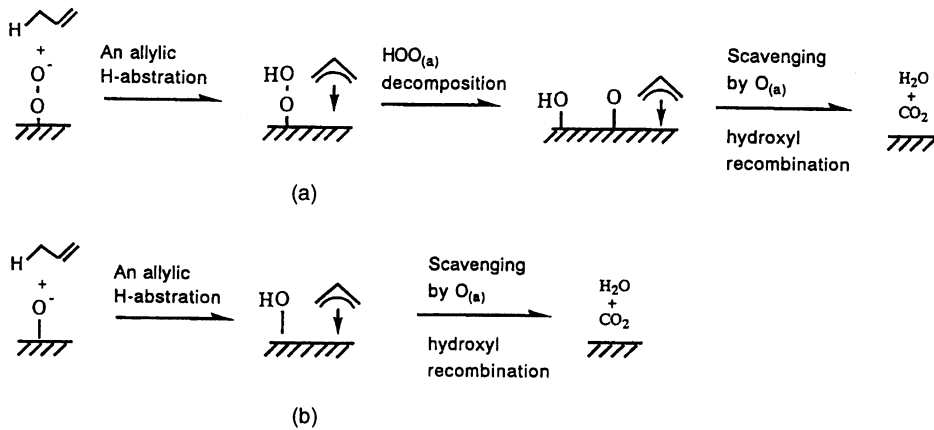


図8 オレフィンのメチル水素を分子状酸素及び原子状酸素が攻撃する反応経路

なっていることである。つまりエンドオン構造スーパーオキシド種が多く存在すれば、部分酸化が起こりやすくなると考えられる。しかしながら、銅では他の2金属に比べてサイドオンのパーオキシドが大きく安定化しており、パーオキシドへの移行が速く、エンドオン構造のスーパーオキシド種が存在しないことがわかる。これは銅表面上での酸素は解離吸着するという実験報告と対応する。金では、ここではデータは省略するが、電子移動そのものが起こりにくいため、酸素の吸着が実現せず、スーパーオキシド種という吸着酸素種は存在しないことがわかった。銀はこれらの中間的な性質を示しており、スーパーオキシドの存在を示唆する結果を得ている。これらの結果を総合すると、銀表面の触媒活性種は、主としてスーパーオキシド種であると考えられる。

4. プロピレンの酸化反応

我々はさらに銀触媒によるプロピレンの酸化反応のメカニズムを研究した^{28), 29)}。まず、エチレンと同じ反応経路についてプロピレンのエポキシ化反応を検討した結果、分子状吸着酸素はエチレンの場合と同様、選択的にプロピレンオキシドを生成しうることがわかった。また原子状吸着酸素の反応性もエチレンの場合と変わらないという結果が得られた。しかし実験ではプロピレンオキシドの収率は2~5%しか報告されておらず^{7), 11)~14)}、このままでは実験事実を説明することができない。

なぜプロピレンではエチレンと異なり主に完全酸化反応が起こるのであろうか？ プロピレンはエチレンにはないメチル基を有する。このメチル水素が分子状酸素を攻撃すると、ヒドロパーオキシとアリ

ルを生成し、さらに、ヒドロパーオキシは非常に不安定なので、表面上で原子状酸素とOHになると考えられる。また原子状酸素の場合は直接アリルとOHになると考えられ、そうすると、銀表面上でのプロピレンの完全酸化反応スキームは図8のようになってしまう。これらの反応経路について図9に示したアドクラスターモデルを用いて計算してみたところ、分子状酸素について図10に示した結果を得た。上の点線で示された経路はエチレンと同じ反応過程によるプロピレンオキシド生成の経路であり、下の実線はアリル水素の引き抜き反応過程を表わしている。この図は、もしエチレンと同じ反応過程をすすめば、部分酸化反応がおこるが、実際にはプロピレンは、アリル水素が反応しやすいため、その反応により、完全酸化反応が進むことを示している。

原子状吸着酸素の場合でも、メチル水素を攻撃する経路が有利なので、アリルとOHが生成する(図11)。図10と図11で生成したアリルは表面に吸着し、吸着酸素と反応して、最終的に炭酸ガスと水になってしまうと考えられる。その電子状態を見ると、吸着したアリルはラジカルというよりは、むしろアリルアニオ

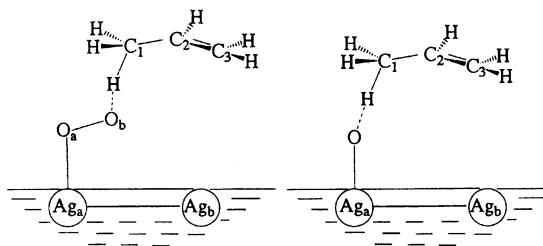


図9 オレフィンのメチル水素による反応のアドクラスターモデル。

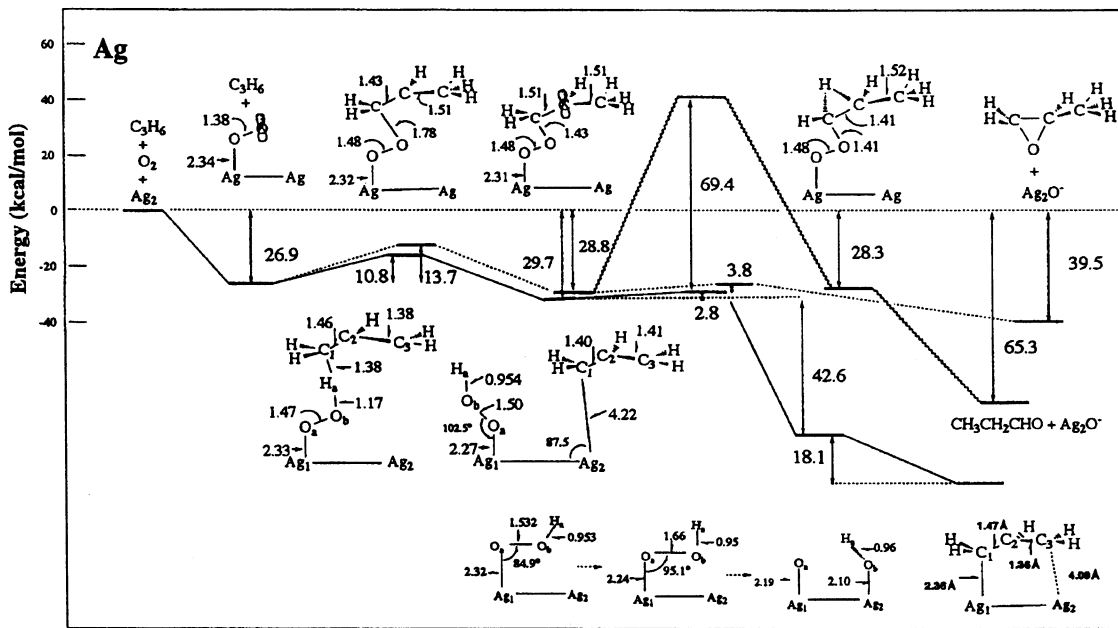


図 10 分子状酸素によるオレフィンの炭素攻撃によるプロピレンのエポキシ化およびメチル水素攻撃による完全酸化反応のエネルギー図

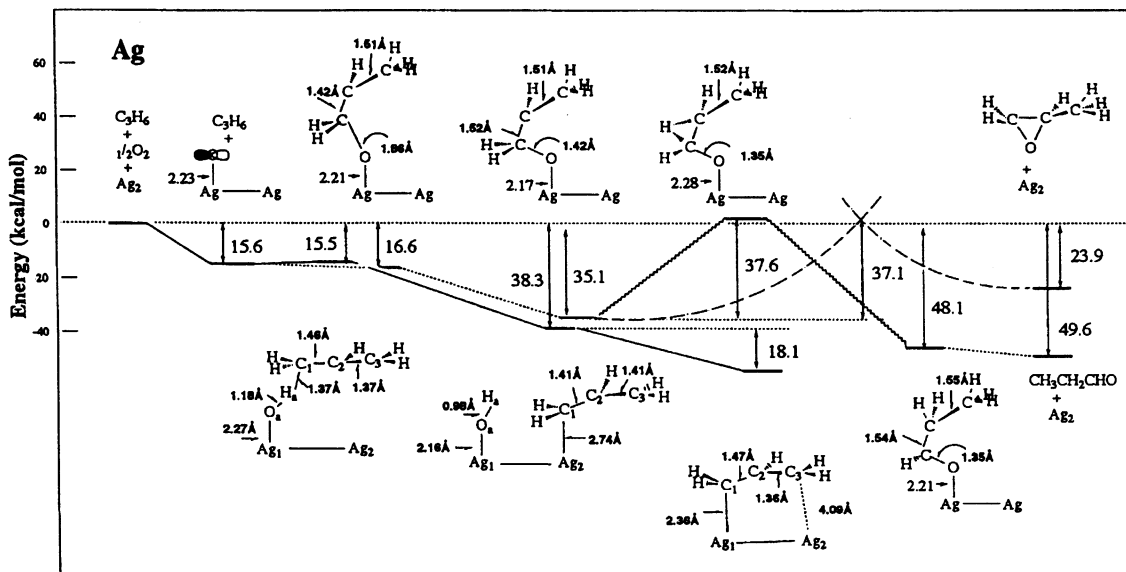


図 11 原子状酸素によるオレフィンの炭素攻撃によるプロピレンのエポキシ化およびメチル水素攻撃による完全酸化反応のエネルギー図

ンに近い状態を持っているということがわかった。

表 2 に銀表面上でのプロピレン酸化反応の反応式と、その活性化エネルギーおよび生成熱を示す。いずれの場合もプロピレンのアリル水素が吸着酸素を攻撃する反応経路は低い活性化エネルギーと高い生成熱を持っている。以上の結果より、プロピレンの

場合もプロピレンオキシドへ向かう経路は確かに存在するが、その反応経路より有利な経路が存在するためにそれは進行せず、アリル型の水素があるオレフィンでは、銀表面でもっと安定なアリルアニオン種へ進行してしまうため、完全酸化を起こすという実験結果が説明された。

表2 吸着酸素によるプロピレンの部分酸化と酸化反応の反応式, 活性化エネルギーと生成熱

Reaction	Energy barrier	Heat of reaction
Molecularly adsorbed oxygen		
$O_2(a)/Ag + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + O(a)/Ag$	13.7	39.5
$O_2(a)/Ag + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHCH_2/Ag + HO/Ag + O(a)/Ag$	10.8	87.6
Atomically adsorbed oxygen		
$O(a)/Ag + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + Ag$	0.0	23.9
$O(a)/Ag + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHCH_2/Ag + HO(a)/Ag$	0.1	38.3

以上に示したように、我々はオレフィンのエポキシ化反応に対する銀の触媒作用は分子状吸着酸素であるスーパーオキシド種の存在によることを明らかにした。ただし原子状酸素もエチレンオキシドを生成するため、原子状酸素を含むプロセスの効率化がより高い収率を上げるうえで重要である。もう一つ重要なことは、銀触媒によってアリル水素を持っているオレフィンが完全酸化へ、アリル水素を持っていないオレフィンはエポキシ化反応へと進行するという点である。この場合にも、確かにエポキシ化反応へのルートは存在するのでこれを実現する触媒設計なりの考察が望まれる。また、吸着アリル種を完全酸化に至る以前のある段階で表面より外すことで、より有用な生成物を得る可能性も残されている。これらの結果を踏まえて、有用な化合物を生成する新しい触媒の設計が期待される。

5. おわりに

固体表面の科学は、さまざまな応用技術、先端技術と深く関係しており、科学的にも工学的にも興味深い分野である。とりわけ、化学工業において触媒の担う役割には大きなものがある。本稿では、DAMによる銀表面上でのオレフィンの酸化反応のメカニズムの研究について紹介したが、表面化学の分野ではこのような重要な触媒反応系や未知の領域はまだ多く、この分野の理論方法の展開やさまざまな表面現象の解明などを期待したい。

謝辞

これらの研究は文部省と通産省の科学研究補助費による補助を受けたものである。

参考文献

- 1) 菖蒲明巳, 触媒講座 7 卷—基本工業触媒反応, 触媒学会編, 講談社サイエンティフィクス, p.170, (1985).
- 2) G. H. Twigg, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **188**, 92 (1946).
- 3) R. A. van Santen, H. P. C. Kuipers, *Adv. Catal.*, **35**, 265 (1987).
- 4) X. E. Verykios, F. P. Stein, R. W. Coughlin, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **22**, 197 (1980).
- 5) K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, **89**, 431 (1989).
- 6) 菖蒲明巳, 加納久雄, 触媒, **20**, 381 (1978).
- 7) N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Catal.*, **52**, 81 (1978).
- 8) E. L. Force and A. T. Bell, *J. Catal.*, **38**, 440 (1975); *ibid*, **40**, 356 (1975).
- 9) 小林正義, 菅野 亨, 表面, **23**, 331 (1985).
- 10) P. A. Kilty and W. M. H. Sachtler, *Catal. Reviews*, vol 10, Marcel Dekker, New York, p.1, (1970).
- 11) M. F. Portela, C. Henriques, M. J. Pires, L. Ferreira and M. Baerna, *Catal. Today*, **1**, 101 (1987).
- 12) P. V. Geenen, H. J. Boss and G. T. Pott, *J. Catal.*, **77**, 499 (1982).
- 13) M. Akimoto, K. Ichikawa and E. Echigoya, *J. Catal.*, **76**, 333 (1982).
- 14) C. Mukoid, S. Hawker, J. P. S. Badyal and R. M. Lambert, *Catal. Lett.*, **4**, 57 (1990).
- 15) J. T. Roberts and R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8540 (1988).
- 16) H. Nakatsuji, H. Morita, H. Nakai, Y. Murata and K. Fukutani, *J. Chem. Phys.*, **104**, 714 (1996).
- 17) H. Nakatsuji and M. Hada, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8264 (1985);
- 18) H. Nakatsuji, M. Hada and T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1902 (1987); *Surf. Sci.*, **185**, 319 (1987).
- 19) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5759 (1988).
- 20) Y. Fukunishi and H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, **291**, 271, 281 (1993); 316, 168 (1993).

- 21) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4995 (1987).
- 22) H. Nakatsuji, H. Nakai, and Y. Fukunishi, *J. Chem. Phys.*, **95**, 640 (1991).
- 23) H. Nakatsuji, R. Kuwano, H. Morita and H. Nakai, *J. Mol. Catal.*, **82**, 211 (1993).
- 24) H. Nakatsuji and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 283 (1990); *Can. J. Chem.*, **70**, 404 (1992); *J. Chem. Phys.*, **98**, 2423 (1993).
- 25) H. Nakatsuji, H. Nakai, K. Ikeda and Y. Yamamoto, *Surf. Sci.*, **384**, 315 (1997).
- 26) H. Nakatsuji, K. Takahashi and Z. M. Hu, *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 551 (1997).
- 27) H. Nakatsuji, Z. M. Hu, H. Nakai and K. Ikeda, *Surf. Sci.*, **387**, 328 (1997).
- 28) Z. M. Hu, H. Nakai and H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, **401**, 371 (1998).
- 29) H. Nakatsuji, Z. M. Hu and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, **65**, 839 (1997).
- 30) H. Nakatsuji, *Prog. Surf. Sci.*, **54**, 1 (1997).
- 31) 中辻博, 数理科学, **304**, 46 (1988).
- 32) 中辻博, 波田雅彦, 中井浩巳, 福西快文, 触媒, **36**, 33 (1994).
- 33) 中井浩巳, 福西快文, 中辻博, 季刊化学総説, No. 13, 無機量子化学, 学会出版センター, (1991).
- 34) 中辻博, 波田雅彦, 中井浩巳, 表面科学, **14**, 603 (1993).
- 35) M. A. Barteau, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 344 (1983).
- 36) J. T. Roberts, R. J. Madix and W. W. Crew, *J. Catal.*, **141**, 300 (1993).
- 37) C. T. Campbell, *J. Catal.*, **99**, 28 (1986).
- 38) C. T. Campbell and M.T. Paffett, *Surf. Sci.*, **143**, 517 (1984); *ibid*, **177**, 417 (1986).
- 39) R. A. van Santen and C. P. M. de Groot, *J. Catal.*, **98**, 530 (1986).
- 40) E. A. Carter and W. A. Goddard III, *Surf. Sci.*, **209**, 243 (1989).
- 41) P. J. van den Hoek, E. J. Baerends and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6469 (1989).
- 42) K. A. Jørgensen and R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3046 (1990).
- 43) H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 362 (1978).
- 44) H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 329, 334 (1979).
- 45) H. Nakatsuji, *Acta Chim. Hungarica.*, **129**, 719 (1992).
- 46) H. Nakatsuji, in Computational Chemistry-Reviews of Current Trends, J. Leszczynski, Eds. *World Scientific*, London, p.62, (1997).