

氏 名 石 田 干 城
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
 学位記番号 理 博 第 2104 号
 学位授与の日付 平 成 11 年 5 月 24 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 理 学 研 究 科 化 学 専 攻
 学位論文題目 Electronic Structure and Statistical Mechanical Approach on Solvation Processes
 (電子状態および統計力学理論による溶媒和過程についての研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 加 藤 重 樹 教 授 廣 田 襄 教 授 木 寺 詔 紀

論 文 内 容 の 要 旨

化学平衡及び化学反応に対する溶媒効果については、これまで多くの実験的、理論的研究が行われている。また、近年の極短パルスレーザーの開発とその応用の発展を背景とした溶液中の溶質分子の励起状態での溶媒和過程の研究も精力的に行われている。このような過程における溶媒効果を理論的に取り扱う際に重要な点として次の二点が挙げられる。一つは、溶質の周りの多数の溶媒をどのように扱うかということであり、もう一点は溶媒和過程における溶質分子の電子状態をどのように取り扱うかということにある。従来の研究では溶媒を連続体近似により取り扱う方法や、溶質の電子状態を半経験的方法で求める方法がとられてきたが、微視的な溶質-溶媒間の相互作用が重要な役割を果たす過程に対しては、このような理論的取り扱いでは不十分であると以前から指摘されている。

申請者は、これらの問題点を考慮したうえで、溶媒の幾何的形狀を考慮に入れた統計力学理論と非経験的電子状態理論を組み合わせた RISM-SCF 法を用い、溶媒効果に対する分子レベルからの考察を試みた。更に、溶媒和過程における動的な溶媒効果を考察するために時間依存 RISM-SCF 法の開発を行った。

具体的には、(1) 非プロトン性溶媒中でのホルムアミドのケト-エノール互変異性体の研究、(2) アセチルアセトンの互変異性体の構造と熱力学諸量に対する溶媒効果についての分子論的考察、及び(3) 極性溶媒中におけるベンズニトリルの励起状態での溶媒和ダイナミックスの研究を行った。

(1) の研究では、数種類の非プロトン性溶媒(四塩化炭素、二硫化炭素、THF、アセトニトリル、DMSO等)を取り上げ、溶液中でのケト型とエノール型の最安定構造に対する自由エネルギー、溶媒和自由エネルギー等を計算した。結果、極性溶液中ではエノール型に比べてケト型の方が大きく安定化され、ケト-エノール間での自由エネルギー差も溶媒の極性の増加と共に大きくなることが分かった。また、各々の溶媒に対する溶媒和自由エネルギーを比較すると、溶媒の極性に対してその大きさが単調に増大するのではなく、特にアセトニトリル中で不規則性が見られた。更に、溶質-溶媒間の動径分布関数のから評価した溶質分子中の水素原子に対する水素結合の形成能の大小の傾向が、Taftらによる経験的溶媒パラメーター(β パラメーター)と非常によい相関があることを見いだした。このことから、アセトニトリルでの不規則性は水素結合の形成能の低さを反映したものであることが分かった。

(2) のアセチルアセトンの互変異性に対する溶媒効果に対しては、プロトン性(H_2O)及び非プロトン性(四塩化炭素、DMSO)溶媒中でのケト型、エノール型の安定化構造および、自由エネルギー差からの平衡移動についての議論を行った。さらに気相中の構造からの変化について、その原因を溶媒和自由エネルギーや、エンタルピーなどの熱力学量の計算に基づいて考察した。計算により、溶液中において、比較的強い分子内水素結合を持つエノール型は双極子モーメントが大きくなるような構造変化を起こさないが、ケト型では溶媒の極性の大きさに応じて双極子モーメントが大きくなるように構造変化が起こり、エノール型よりも安定化されることが分かった。また、積分方程式理論をもとにした熱力学解析を行い、溶媒の

極性と構造変化の関連を考察するために極性溶媒 (H₂O, DMSO) 中での構造変化に伴う溶媒和エンタルピーと自由エネルギーを求めた。気相中での安定構造から各溶媒中での安定構造へ移る際の自由エネルギーの変化を決めているのは、溶媒が H₂O のときはエンタルピー項、DMSO のときにはエントロピー項であることが分かった。

(3) の溶媒和ダイナミックスの研究では、時間依存 RISM-SCF 法を開発し、ベンズニトリルの励起状態における溶媒和過程に適用し、溶媒効果および溶質分子の電子状態の時間発展について考察をおこなった。得られた結果から、溶質分子の双極子モーメントが垂直励起直後から新しい平衡に達するまでに増大していくようすが、水、メタノール、アセトニトリルの極性溶媒中で得られた。これは、極性溶媒に対し、溶媒和が進行するにつれて溶質の電子状態が変化していくことを示している。また、溶媒和に対する時間相関関数を上記の 3 つの極性溶媒中において求めてみたところ、その減衰過程は非指数関数型の振舞を示した。これは、従来から実験でも指摘されてきていたもので、連続誘電体理論では説明がつかなかったものである。また、1 ps 以降の減衰の速さを解析したところ、メタノールとアセトニトリルについては、シミュレーションによる研究結果とも一致することがわかった。これらの溶媒による緩和の違いを考察するために溶質分子の各 site 上の電荷の時間変化と site にかかる静電ポテンシャルの動径分布の考察を行った。

論文審査の結果の要旨

近年、溶液内にある分子の化学平衡や反応についての理論的研究が盛んに行われるようになり、特に溶質分子の電子構造が重要な役割を果たす過程が注目を浴びている。

申請者は、非経験的分子軌道理論と溶液の統計力学理論に基づく RISM-SCF 法を用いて、非プロトン性溶媒中での化学平衡および溶質分子の電子励起により引き起こされる溶媒和ダイナミックスという溶液内過程での基本的な問題についての理論的研究を行っている。特に、これらの問題を取り扱うに当たり、溶媒和自由エネルギーの熱力学諸項への分割法の確立や溶媒和ダイナミックスを取り扱うための時間依存 RISM-SCF 法の開発など新しい理論的方法を提案している。

まず、非プロトン性溶媒 (四塩化炭素、二硫化炭素、THF、アセトニトリル、DMSO 等) についての RISM-SCF 法によりフォルムアミドのケト-エノール互変異性体の溶媒和についての研究を行っている。従来の研究では溶媒として水やメタノール等のプロトン性溶媒が対象とされてきたが、申請者は、RISM-SCF 法を非プロトン性溶媒に始めて適用し、この方法の有用性を明らかにすると共に、溶媒の連続体近似では説明することができない個々の溶媒のプロトン受容能についての分子論的解釈を与えている。

また、申請者はアセチルアセトンの水、DMSO および四塩化炭素溶媒中での構造変化に着目し、溶質分子の構造変化に対する溶媒和の影響についての詳細な解析を行っている。特に、溶媒和自由エネルギーをエンタルピー項とエントロピー項に分割する方法を確立し、アセチルアセトンのケト体の構造変化が水溶媒ではエンタルピー項により、DMSO 溶媒ではエントロピー項に支配されるという結論を得ている。この自由エネルギーの分割法は、溶液内での多くの過程を考察するうえでの有用な方法論を提供したものと評価できる。

申請者は、更に、溶液内での時間に依存する過程を取り扱うために時間依存 RISM-SCF 法を提案している。従来の RISM-SCF 法では溶媒の運動により駆動される溶質分子の電子状態の変化を取り扱うことができなかったが、申請者は溶媒の緩和過程を線形応答理論を用いて表現し、溶質分子のハミルトニアンに組み入れることにより新しい理論的定式化を与えている。また、この方法を水、メタノール、アセトニトリル中でのベンズニトリルの光励起に伴う溶媒和ダイナミックスの問題に適用し、溶媒の緩和過程と強く結合した溶質の電子構造の変化があることを明らかにしている。この時間依存 RISM-SCF 法は、溶液内における化学反応のダイナミックスの研究を行ううえでの有用な理論的方法の一つを与えたものと評価できる。

以上、本申請論文は、溶液内での分子過程を理論的に研究するための幾つかの新しい方法論を提案したものであり、今後のこの方面の研究の進歩に大きな貢献をするものと位置づけることができる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。