

氏 名 ^{すえ}末 ^{のぶ}信 ^{かつ}克 ^{ひろ}浩
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学位記番号 論 工 博 第 3420 号
 学位授与の日付 平成 11 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当
 学位論文題目 Theoretical Studies on Molecular Interactions in Solution
 (溶液中における分子間相互作用の理論的研究)

(主査)

論文調査委員 教授 山邊時雄 教授 藤本 博 教授 田中一義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、溶液中における分子間相互作用を理論的に明らかにすることを目的とし、互変異性反応における溶媒効果、生体活性分子の水和構造、有機分子の結晶化過程などを、分子軌道法やモンテカルロ法、さらには新たに提唱した時間依存型モンテカルロ法を用いて考察した結果をまとめたものであり、序文、3部7章および結論から構成され、さらに各部には序論が設けられている。

第1部では、ビニルアルコールおよびチオビニルアルコールの水溶液中での安定性および反応性について議論している。第1章では、ヒドロニウムイオン触媒下のビニルアルコールとアセトアルデヒドの互変異性反応の反応機構をヒドロニウムイオン、ビニルアルコールおよび水分子からなるクラスターモデルおよび溶媒の連続体近似を用いた分子軌道法により解析し、2つのプロトン移動が段階的に起こる反応機構が妥当であることを示した。さらに、自由エネルギー摂動法およびモンテカルロ法により得られた段階的機構の活性化自由エネルギーが実験値と良く一致することも示した。第二章では、水溶液中のチオビニルアルコールチオアセトアルデヒド間の互変異性反応を、連続体近似に基づく分子軌道法により解析し、ビニルアルコール-アセトアルデヒド系に比べ、活性化障壁が低く反応がより起こりやすいことを示した。

第2部では、好塩細菌の細胞内に存在する代表的な補償溶質であるエクトインに関して、その蛋白質安定化作用との関連が指摘されている水和構造を分子軌道法およびモンテカルロ法により議論している。第1章では、エクトインの分子構造および水1分子との水和構造を分子軌道法により議論し、エクトインは2種類のコンフォメーションをとりうること、また、4通りの水和構造が可能であることを示した。第2章では、さらに多くの水分子による水和状態を明らかにするためモンテカルロ計算を行い、動径分布関数などの解析からエクトインは実験的に推定されているよりも多くの水分子に水和されていることや、エクトインと水分子間の水素結合の強さおよび位置の微視的状态を明らかにした。第3章では、量子性と多自由度性を同時に扱うための確率過程量子化法に基づいた方法を提出し、エクトインの分子内プロトン移動反応に相当する1次元モデル反応系に適用した。プロトンの全ポテンシャルを、分子内ポテンシャルと溶媒水分子との相互作用ポテンシャルの和として考慮し、前者のみ(気相)および両者を取り入れた場合(水溶液中)の遷移振幅を計算しその精度や温度依存性を考察している。

第3部では、分子の拡散や結晶化過程を解析する新しい方法を提案している。第1章では、有機分子の結晶化過程などの通常の分子動力学法では解析が困難な長い時間スケールの化学現象を取り扱う方法(Kinetic Lattice Model法)を、スピン系のIsingモデルに類似のハミルトニアンを用いて初めて提唱した。さらに溶質分子の拡散係数に対するストークス-アインシュタインの関係式およびアインシュタインの式を用い、格子系のモンテカルロ法に時間スケールを導入する方法を提出している。具体的応用として、球状の溶質分子のトルエン溶媒中における拡散過程に適用し、1モンテカルロステップが100ピコ秒の時間スケールに対応することを見出し、この方法が長時間ダイナミクスに適用可能なことを示した。第二章では、この方法を溶液中でのラセミ体の自然分晶過程に適用した。溶質間(エナンチオマー間)、溶媒間、および溶質-溶媒

間の分子間ポテンシャルの大きさを仮定して二次元格子モデルを用いてモンテカルロ計算を行い、分子間ポテンシャルのパターンに対応した結晶構造が得られることを示した。さらに最近接相互作用に加えて第二近接相互作用も、得られる結晶化パターンに大きな影響を与えることを明らかにした。

結論では、第一部から第三部までの総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

化学反応における溶媒効果など、溶液中における分子間相互作用を分子レベルで明らかにすることは化学的に極めて重要である。本論文は、互変異性反応における溶媒効果、生体活性分子の水和構造、光学活性分子の結晶化過程を分子軌道法やモンテカルロ法および新たに提唱した方法を用いて考察した結果をまとめたものである。得られた成果を要約すると以下のとおりである。

1. ヒドロニウムイオン触媒下のビニルアルコールとアセトアルデヒドの互変異性反応に連続体近似を用いた分子軌道法およびモンテカルロ法を適用することにより段階的機構が妥当なことを明らかにした。また、ビニルアルコールとチオビニルアルコールの水溶液中における反応性の差も明らかにした。

2. 代表的な補償溶質であるエクトインの水和構造の微視的状态を分子軌道法およびモンテカルロ法により明らかにした。また、エクトインの分子内プロトン移動反応をモデル反応系として、量子性と多自由度性を同時に取り扱うための確率過程量子化法に基づいた方法を提出し、その適用可能性を議論した。

3. 有機分子の結晶化過程などの、通常の分子動力学法では解析が困難な長い時間スケールの化学現象を取り扱う方法を、スピン系のIsingモデルに類似のハミルトニアンを用いて構築し、格子系のモンテカルロ法に時間スケールを導入する方法を提出した。その応用として溶液内での光学活性分子の結晶化過程を解析し、その結晶化のパターンに対しては、最近接相互作用に加えて第2近接相互作用も重要であることを明らかにした。

以上、本論文は、溶液中における分子間相互作用を分子レベルで考察したものであり、その成果は学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年1月11日、論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。