

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	松村 祥宏
論文題目	Theoretical Approaches to Self-Assembly of Metal Complex and Fundamental Properties of Molecules in Solution Phase (金属錯体の自己集合および溶液中における分子の基礎的性質に対する理論的アプローチ)		
(論文内容の要旨)			
自己集合は、系を構成する分子やイオンが秩序だったパターンや構造に組織化する現象である。典型例として、生体系におけるタンパク質サブユニットの集合化や分子集合を利用したナノマテリアルの創製が知られており、多種多様な過渡的化學種が混在しうるにもかかわらず、単一の構造体が自発的に組み上がるメカニズムに興味もたれている。過程を分子レベルで特徴付け、構成要素の分子や溶媒が及ぼす影響を明らかにできれば、自己集合を制御するための有益な知見となる。しかしながら、その過程を分子レベルで特徴付ける方法はいまだ確立されていない。 自己集合系において、過渡的な中間体の観測は一般に困難である。しかしながら近年になって過程の経時変化を追跡できる NMR を利用した実験手法が開発され、反応メカニズムの詳細な議論が可能になってきている。理論研究に対する期待も高まりつつある一方で、実際に解析を行う上では多くの困難があると考えられている。すなわち (1) 自己集合の構成要素である分子のモデル化の難しさ。量子化学的な観点が不可欠な金属-配位子結合などの比較的複雑な分子間相互作用を見通しよくモデル化する必要がある。(2) 多数の分子からなる集合体は一般に巨大で複雑であり、既存の量子化学計算を用いて莫大な数の中間体、異性体を調べることは困難である。(3) 過程の典型的な時間スケールは秒、分あるいはそれ以上であり、通常の分子シミュレーション法が適用できない。これらの理由から、理論的解析は未だ容易ではない。本論文は、マスター方程式や量子化学に基づくモデル電子ハミルトニアンなど種々の理論を開発あるいは駆使することで、上述の困難を克服し、自己集合過程の分子論を明らかにしようとして来た研究の成果と、過程に深く関わる溶媒和分子に関する基礎理論の開発について取りまとめたものであり、序章と結章並びに 2 部 5 章から構成されている。 序章では、自己集合過程を念頭に、系を構成する分子間の相互作用を理解するために必須である量子化学の諸法について概説した後に、多数の分子から構成される系を特徴づけるポテンシャルエネルギー超曲面やその停留点の探索、解析方法について述べ、分子集団を扱う統計力学理論を要約している。 第 1 部は第 2 章から第 4 章までで構成されており、詳細な実験研究が行われている、8 つの有機三座配位子 (L) と 6 つの Pd(II) イオンからなる正八面体型パラジウム錯体 $[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$ の自己集合過程について調べている。第 2 章では、過程に現れる多数の化学種を組成式によって 150 種程度に要約し、それらを繋ぐ素過程に対してマスター方程式を用いて調べることで数時間にもおよぶ自己集合の動態を明らかにしている。この結果、過渡的化學種は、反応開始数秒程度で形成される線形型の分子、数分程度の後に生成・蓄積される分子内結合が飽和した分子、全体の律速段階であり最終生成物へ繋がる分子の三つに大別され、これら 40 種程度が全体の 9 割以上を占めていると報告している。また最終段階では二つの化学種を経る経路が過程の動態を決定する上で重			

京都大学	博士（工学）	氏名	松村 祥宏
要な役割を果たしていることを示唆している。 第3章ではパラジウムのd電子配置を考慮したモデル電子ハミルトニアンを設計し、配位数の変化を伴う配位子交換反応や金属-配位子間結合を適切に記述できる量子化学的モデルを提案している。このハミルトニアンは物理化学的に明瞭な意味を持つ相互作用項から構成されており、これらに含まれるパラメータは高精度の量子化学計算を再現するように決定されている。パラジウムに4つのピリジン(Py)が配位した$[\text{PdPy}_4]^{2+}$における配位子置換反応を取り上げ、安定種や遷移状態構造における相対エネルギーおよび分子構造を適切に計算するパラメータセットを得ている。さらに最終生成物である$[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$錯体を含む複数の錯体について第一原理的量子化学計算を行った結果と比較し、提案したモデル電子ハミルトニアンが系を適切に記述していることを示している。 第4章では、前章で開発したモデル電子ハミルトニアンを用いて、同パラジウム錯体の自己集合過程の律速と考えられている最終生成物へ至る段階に関して構造およびエネルギー変化を考察している。迅速に計算が実行できるこの量子化学モデルを分子動力学計算法などと併用することで、数多くの安定および準安定化学種を見だし、自己集合過程において配位子のキラリティが重要であることを指摘している。最終段階において速度定数が大きい経路および小さい経路に繋がる少なくとも2つの異性体が存在することが第2章で示唆されているが、本章ではそれらに対応する具体的な分子構造を与え、エネルギー的にも異なる反応経路が、配位子のキラリティによって分類されることを示している。 第2部では、溶液中の分子の性質に関する基礎的研究を展開し、分子系の統計力学理論である積分方程式理論に基づく研究を行っている。第5章では、分子の電子状態変化に対する溶媒の応答を調べるため、近年の光電子分光実験によって理解が進みつつある水溶液中のアニリンのイオン化過程を取り上げ、RISM-SCF-SEDD法を用いて過程の詳細を調べている。イオン化に伴うエネルギー変化を水の分極応答の程度によって四つの段階に分割して溶媒和効果を考察している。すなわち、平衡状態からの垂直イオン化・励起（段階I）、これに伴う溶媒の電子分極（段階II）、溶媒の配向分極（段階III）と、溶質の構造緩和までを考慮した断熱イオン化・励起（段階IV）である。またアニリンのイオン化および励起に伴う水溶媒の応答を微視的な変化とともにエネルギーの寄与に分割して考察している。 第6章では、溶液中における分子の構造揺らぎを計算するための新規積分方程式理論を提案している。溶液中において、分子の構造は周囲の溶媒の影響の下で揺らいであり、汎用される分子シミュレーション法でも、こうした様子は観察できる。しかし統計的に十分収束した構造揺らぎの分布関数を得るためには慎重な計算が必要とされる。また、これまでに提案されている類似の統計力学理論は全て純溶媒系のみを対象としていたが、ここでは無限希釈系の溶質分子を扱える理論を開発している。さらに溶媒和効果の特徴付ける上で最も重要である溶媒和自由エネルギーについても、構造揺らぎを顕に考慮した表式で解析的に導出している。この理論を、水中の直鎖アルカンに対して適用し、構造揺らぎを適切に記述できることを示している。 結章では、本論文で得られた結果について要約を行っている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子の自己集合現象の機構を分子レベルから解明し、併せて溶液内化学過程を調べるための基礎的分子理論開発を行った研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 正八面体型パラジウム錯体の自己集合に対して、過程で現れる多数の化学種を組成式によって 150 種程度に要約し、それらを網羅的に繋ぐ素過程に関するマスター方程式を解く反応解析法を提案している。数時間にもおよぶ自己集合過程の追跡を可能とし、重要な過渡的化学種やその時間発展の特徴を明らかにしている。得られた計算結果は実験観測ともよく合致しており、今後他の系への一般化が期待される。
2. パラジウムと配位子間の分子間相互作用を精度よく記述できるモデル電子ハミルトニアンを開発し、最終生成物を含む種々の化学種の半定量的計算に成功している。またこの方法を用いて、同錯体の自己集合の律速段階とされる最終生成物へ至る化学種の構造およびエネルギー変化を計算している。迅速に計算が実行できるモデル電子ハミルトニアンを開発したことで、分子動力学法などを併用して幅広いエネルギー超曲面上での停留点探索が可能となり、数多くの安定および準安定化学種を見いだしている。この結果から、配位子のもつキラリティが最終生成物とそこへ至る過程を理解する上での鍵となっていることを指摘している。
3. 量子化学計算と液体の統計力学理論を融合した RISM-SCF-SEDD 法を用いて、水溶液中のアニリンのイオン化とそれに伴うエネルギーおよび溶媒和の詳細について明らかにしている。特にイオン化による溶媒および溶質分子の緩和過程を複数の段階に分割して、微視的な変化を明らかにしている。
4. 無限希釈系の溶質分子の構造揺らぎを記述する分布関数を求める新しい統計力学理論の開発に成功している。さらに溶媒和効果の特徴付ける上で最も重要である溶媒和自由エネルギーについても、構造揺らぎを顕に考慮した表式を解析的に導出している。この理論を水中の直鎖アルカンに対して適用し、開発した理論の有用性を示している。

以上要するに、本論文を通じて確立した計算手法は、今後、様々な自己集合過程あるいは溶液内化学過程に展開することが期待され、分子論に基づく事象の理解を深める上で極めて有用であり、学術上、實際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 29 年 6 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。