

氏 名	おお みや かず ひろ 大 宮 和 浩
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2570 号
学位授与の日付	平 成 15 年 1 月 23 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	Theoretical Study on Chemical Reactions in Solution (溶液内化学反応についての理論的研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 加 藤 重 樹 教 授 中 原 勝 教 授 梶 本 興 亜

論 文 内 容 の 要 旨

溶液内における化学反応のダイナミックスは、理論化学研究の中心的課題の一つである。溶液内反応では、反応に直接関係する溶質分子と共に膨大な数の溶媒分子を考える必要があり、溶媒分子の運動を如何に記述するかが重要となる。申請者は、気相における多原子分子の反応ダイナミックスを記述する上で成功を収めてきた反応経路ハミルトニアンの方法を溶液内反応に適用できるように拡張し、分子軌道理論と分子性液体の統計力学理論を組み合わせた RISM-SCF 法に基づいて反応経路ハミルトニアンを構築する一般的な方法を提案している。具体的には、溶質と熱平衡分布にある溶媒分子の配置積分により決められる自由エネルギー面を用いて反応座標を定義し、その反応座標と局所的に直交する振動座標を用いて溶質分子の運動を記述している。溶媒の運動については、harmonic bath model を用い、反応座標や振動座標に沿った自由度と溶媒運動の自由度との間の相互作用項を RISM-SCF 方による溶液内分子の電子状態計算と溶媒に対する分子動力学計算を組み合わせて求めている。

申請者は、本研究により提案した方法を水中での $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$ の $\text{S}_\text{N}2$ 反応や $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) のメンシュトキン反応に適用し、反応速度に対する溶媒効果を具体的に論じると共に、この方法の有用性を検証している。前者に対しては、一般化ランジェバン方程式に基づいて反応の透過係数を与える Grote-Hynes の反応速度定数を求め、従来の分子動力学計算による結果と比較を行い、溶媒である水分子の libration mode が透過係数を決める上で重要な役割を果たすことを明らかにしている。また、後者の反応では、反応の活性化障壁の高さは、 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に高くなっているが、溶質・溶媒間の相互作用に起因する摩擦項は脱離するイオンが I^- の場合が一番大きく、透過係数は $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ の順になっていることを見いだしている。申請者は、更に、溶液内反応経路ハミルトニアンに基づくトラジェクトリー計算による反応速度と Grote-Hynes の式による反応速度を比較し、メンシュトキン反応の場合、Grote-Hynes のモデルが良い近似になっていることを明らかにしている。また、Kramers による透過係数はトラジェクトリー計算の結果より小さな値となることを明らかにしている。

申請者は、更に、生体内でのエネルギーの供給源として重要な $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 高エネルギー結合の加水分解反応自由エネルギーについて対する水和の影響を RISM-SCF 法により調べている。具体的には、ピロリン酸とその脱プロトン化アニオン $\text{H}_{7-n}\text{P}_2\text{O}_7^{n-}$ ($n=0-4$) について加水分解自由エネルギーを求め、気相ではリン酸基アニオン間の静電斥力と分子内水素結合によって加水分解エネルギーが決められているが、水溶液中では静電斥力が水和により大幅に遮蔽されと共に分子内水素結合が弱められるため、水和構造の違いによって加水分解エネルギーが決められることを見いだしている。また、計算により得られた加水分解エネルギーは $4.3-8.0\text{kcal/mol}$ と実験値 (5.1kcal/mol) に良く一致している。申請者は、また、生体内で重要な役割を果たす Mg^{2+} イオンの役割についても検討を加えている。

論文審査の結果の要旨

溶液内における化学反応のダイナミックスについての研究は、理論化学の中心的課題の一つであり、ここ10年余りの間に大きく進展してきた。溶液内反応では、反応に直接関係する溶質分子と共に膨大な数の溶媒分子を考える必要があり、この溶媒分子の運動を如何に記述するかが重要な鍵となっている。申請者は、気相における多原子分子の反応ダイナミックスを記述する上で成功を収めてきた反応経路ハミルトニアンの方法を溶液内反応に適用できるように拡張し、分子軌道理論と分子性液体の統計力学理論を組み合わせた RISM-SCF 法に基づいて反応経路ハミルトニアンを構築する一般的な方法を提案している。具体的には、気相反応に対するポテンシャルエネルギー面の代わりに溶媒分子の配置に対して統計平均をとった自由エネルギー面を用いて反応座標を定義し、その反応座標と局所的に直交する振動座標を用いて溶質分子の運動を記述している。溶媒の運動については、harmonic bath model を用い、反応座標や振動座標に沿った自由度と溶媒運動の自由度との間の相互作用項を RISM-SCF 方による溶液内分子の電子状態計算と溶媒に対する分子動力学計算を組み合わせ求めていく。

申請者は、本研究により提案した方法を水中での $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$ の $\text{S}_\text{N}2$ 反応や $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) のメンシュトキン反応に適用し、反応速度に対する溶媒効果を具体的に論じると共に、この方法の有用性を検証している。前者に対しては、一般化ランジェバン方程式に基づいて反応の透過係数を与える Grote-Hynes の反応速度定数を求め、従来の分子動力学計算の基づく結果と比較を行い、溶媒である水分子の libration mode が重要な役割を果たすことを明らかにしている。また、後者の反応では、3通りの脱離するハロゲンイオンの反応について活性化障壁と透過係数を比較し、反応速度に対する溶媒の静的、動的効果を明らかにしている。申請者の研究は、溶液内における複雑な有機反応を含む多原子分子反応の速度定数をはじめとする動的性質を調べる上での一般的な方法論を提案したものとして高く評価することができる。

申請者は、更に、生体内でのエネルギーの供給源として重要な P—O—P 高エネルギー結合の加水分解反応自由エネルギーについて対する水和の影響を RISM-SCF 法により調べている。具体的には、ピロリン酸とその脱プロトン化アニオン $\text{H}_{7-n}\text{P}_2\text{O}_7^{n-}$ ($n=0-4$) について加水分解自由エネルギーを求め、実験値と良い一致をえている。特に、ピロリン酸は、水溶液中では分子内の水素結合が切断され、その構造が大きく変化することを見いだしているが、これは初めての知見であると言える。申請者の研究は、P—O—P 高エネルギー結合の起源が水和構造の違いであることを見いだした点で、今後、生体内反応のモデルを構築するための重要な情報を与えるものと評価することができる。

以上、申請者の研究は、溶液内の化学反応の研究に重要な貢献をしたものと見なすことができ、博士(理学)の学位論文として十分な内容を含むものと考えられる。

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。