

Title	Theoretical Study of Electrostatic Solvent Effects within Free Energy Expression and Application to Solvated Reaction( Abstract_要旨 )
Author(s)	Aono, Shinji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2010-09-24
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/126827">http://hdl.handle.net/2433/126827</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

# 学位審査報告書

（ふりがな） 氏名	あおの しんじ 青野 信治
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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 of Electrostatic Solvent Effects within Free Energy Expression and Application to Solvated Reaction  （自由エネルギー表現内での静電的溶媒効果の理論的研究と溶媒反応への適用）	
論文調査委員	（主査） 林 重彦 准教授 谷村 吉隆 教授 松本 吉泰 教授

理学研究科

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	青野 信治
論文題目	Theoretical Study of Electrostatic Solvent Effects within Free Energy Expression and Application to Solvated Reaction (自由エネルギー表現内での静電的溶媒効果の理論的研究と溶媒反応への適用)		
(論文内容の要旨)			
<p>多くの化学反応は溶液内で起こり、その解析は化学における重要なテーマの一つである。しかしながら、溶質分子を取り巻く無数の溶媒分子を明示的に取り扱うことは多くの労力を必要とし、またその全ての自由度を量子力学的に取り扱うことは事実上不可能である。そこで、本論文では溶媒分子が外場として溶質サイトに与える静電ポテンシャルを溶媒分子の集団的座標として選択し、溶質反応座標と静電的溶媒集団座標の張る部分空間での有効ポテンシャルを自由エネルギー表現から求め、その部分空間内において溶液内の system-bath Hamiltonian を電子状態計算に基づいて構成し、動力学的性質の解析を行った。その際、溶媒座標として静電ポテンシャルの平衡値のまわりで展開した二次展開自由エネルギーを系のポテンシャル項として定義し、対応する運動項と溶媒運動に散逸性を与える付加項で構成する。二次展開自由エネルギーは従来の平衡自由エネルギーに対し、溶媒揺らぎの確率分布による寄与項と溶質分極の寄与項の2つを加えた解析的な形をとる。</p> <p>本論文で開発した手法は、溶液中のプロトン移動反応の研究で威力を発揮する。プロトン移動反応は化学、生物学における反応において重要であり、多くの実験/理論的研究が行われてきた。特に <math>AH-B \rightarrow A^-H^+B</math> のような中性錯体内反応は、気相中では起こらない場合でも極性溶媒中においては溶質-溶媒間の静電相互作用によるイオン性構造の安定化が反応を引き起こし得る。またそのダイナミクスにおいては、溶質分子と溶媒の集団的構造変化の時間スケールの相違を考慮した手法が望まれる。更にプロトンの小さな質量は量子効果を生じ、そのエネルギー準位やトンネル効果を取り入れた解析は必要不可欠である。そこで、溶媒中プロトン移動反応への溶媒集団的座標による影響を論じるために、以下、1. では methyl chloride (<math>CH_3Cl</math>) 溶媒中の Ph-TMA 錯体および Ph 塩素置換体に対する従来の平衡自由エネルギー計算からのプロトン移動反応の可能性について、2. では Ph-TMA 系の中でのプロトン移動反応が予測される <math>CH_3Cl</math> 溶媒中の 2,3,5,6-tetrachloroPh-TMA 錯体に対して system-bath Hamiltonian を適用した研究について述べる。</p> <p>1. 平衡自由エネルギーによる Ph-TMA 錯体と Ph 塩素置換体に対するプロトン移動反応の可能性</p> <p>Ph-TMA は実験的にその類似系として挙げられる、2,4-dichloroPh-triethylamine や 2,3,5,6-tetrachloroPh-N,N-dimethylaniline が低温下の NMR 実験によってピークの分離が観測されており、同様にプロトン移動が基底状態において起こり得る系として考えられてきた。一方で理論研究は経験的ポテンシャルを用いたもののみであった。そこで、まず RISM-SCF 法を用いて得られる平衡自由エネルギー面から反応性を調べた。Ph-TMA の基底状態は反応物側に安定構造を持つだけで安定な生成物は得られず、Ph 基上の塩素の数が増える事により安定なイオン性構造が現れることを見出した。</p>			

## 2. system-bath Hamiltonian による 2,3,5,6-tetrachloroPh-TMA 錯体のプロトン移動反応

上記、RISM-SCF 法における自由エネルギー面の計算からプロトン移動が起こると示唆される塩素置換体についての反応を適用対象に選び、自由エネルギー表現に基づいて構成した system bath Hamiltonian を用いてダイナミックスを調べた。様々なプロトン供与基と受容基の原子間距離  $R$  において、プロトン座標と溶媒の集団的座標にて明示した自由エネルギー面上のダイナミックスを考察した。特にプロトンに比べて溶媒の集団的座標の時間スケールは非常に遅いので、プロトン座標は量子的、溶媒の集団的座標は古典的に扱う量子/古典動力学混合計算を行い、トンネル効果については断熱状態間の遷移を surface hopping 法によって取り込む事で反応速度を見積もった。プロトン供与基と受容基の原子間距離  $R$  が長くなるとトンネル効果による速度論的同位体効果の差は広がる一方、 $R$  の短い断熱的反応の部分の反応速度が大きく、熱平衡では短い  $R$  のときの反応が支配的になることがわかった。また、プロトン移動反応は溶媒運動と強く相関しており、溶媒構造がプロトンにかかる有効ポテンシャルを反応物安定配置から反応物と生成物を等エネルギーにする構造へ再配置する運動が重要であることを明らかにした。この運動は、phenol と amine に異符号の静電ポテンシャルを与える溶媒の主成分基準振動に相当し、この 150~200 fs の時間スケールの熱的ゆらぎがプロトン移動反応を誘発する事などを見出した。

(論文審査の結果の要旨)

溶液内化学反応動力学の分子機構を理論的に解明するためには、無数の溶媒分子の持つ自由度に対する取り扱いの困難さを克服しなければならない。特に、プロトン移動などに現れる顕著な量子効果を記述する際には、多くの自由度を明示的に扱う直接的な計算手法を用いることは難しい。そのため、少数の重要な自由度への射影を通じた縮約が必要となるが、射影の際には暗示的に扱う溶媒自由度については統計平均をとるのに対して、明示的に扱う溶媒自由度については、系特有の溶媒構造を反映し且つ同時に溶質分子の電子状態への影響を表現できる選択が望まれる。本論文で開発した集団的座標としての溶質原子上の静電ポテンシャルへと射影を行う自由エネルギーを用いた方法論は、溶液内化学反応動力学を記述する有効な手段となり得る。これは溶質分子の分極効果を含む従来の電子状態計算に基づくエネルギー計算と容易に結びつき、かつ極性溶液内反応を特徴付ける溶質-溶媒間の静電相互作用を表す点でも有用である。本論文の取り扱いでは、分布関数を介して暗示的に構造的情報が入る点で、従来の誘電体理論に基づく均一的な溶媒モデルによる取り扱いに対して優位性があると考えられる。その一方で、最小限の自由度への縮約は、これまでの理論的アプローチでは困難であった実体的な分子のプロトン移動の量子効果を直接的に取り扱うことを可能にした。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成22年7月21日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日：                      年                      月                      日以降