

Title	ハイブリッド型第一原理分子動力学法による超臨界水中の反応機構の量子化学的研究
Author(s)	堀, 拓実
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/45023">http://hdl.handle.net/11094/45023</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	堀 拓 実
博士の専攻分野の名称	博士 (工 学)
学位記番号	第 18131 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	ハイブリッド型第一原理分子動力学法による超臨界水中の反応機構の量子化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 新田 友茂  (副査) 教授 上山 惟一 教授 宮坂 博 教授 山口 兆 助教授 高橋 英明

#### 論 文 内 容 の 要 旨

超臨界水は有機化合物に対する大きな溶解力と高い拡散性に加えてその特異な反応性から注目され、近年盛んに研究されている。超臨界水の特異な反応性の原因には諸説があるが、理論的にも実験的にも裏付けが少ない。また、通常条件下とは異なる溶媒効果が働くことも示唆されており、反応機構と溶媒効果に対する知見が切望されている。超臨界水中の反応機構と溶媒効果を明確に理解できれば、超臨界水中での反応制御への展望が開ける。

本研究は、超臨界水中の反応を理論的なアプローチから理解することを目的とした。超臨界水中の反応シミュレーションはこれまでに様々に行われているが、反応と溶媒和の関係を示す知見は明らかに不足している。これは、従来の理論的アプローチが超臨界水の溶媒効果を十分に表現できなかったためである。そこで、本研究では新規に実空間グリッドを基底としたハイブリッド型第一原理分子動力学 (QM/MM) プログラムを開発し、超臨界水中の反応に適用した。ハイブリッド型第一原理分子動力学法は反応系の電子状態と分子レベルの溶媒和構造を記述できる優れた方法である。モデルとして塩化メチルに対する反応を取り上げ、水由来の水酸化物イオンが関与する  $S_N2$  機構と水分子が触媒として関与する水触媒機構を仮定し、それぞれに対する超臨界水の溶媒効果を検討した。 $S_N2$  機構は典型的なイオン反応であるが、超臨界水中という高温・低密度条件下においても余剰電子の Charge Volume の大きさが溶媒和を支配するため、反応が大きく抑制されることがわかった。また、水触媒機構においては、TS 付近で反応系の電荷分極が大きく促進されるために溶媒和が強められ、反応の活性化エネルギーが大きく減少することがわかった。結果として、塩化メチルの反応では、水触媒反応がエネルギー的な観点から見て有利に進行できることが明らかになった。また、これら一連のシミュレーションから、超臨界水中で起こる反応と溶媒効果の関係を分子レベルの視点から理解することができた。

#### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

超臨界水は、有機化合物に対して特異な反応性を示す溶媒として、また、環境汚染の無い溶媒として、近年注目を

集めている。本研究は、新たに開発したハイブリッド型第一原理分子動力学 (QM/MM) 法を用いて超臨界水中の  $S_N2$  反応に対する反応機構と水の溶媒効果を理論的に研究したものであり、論文は4章からなっている。

第1章では、超臨界水中の反応実験および溶液内反応の理論に関する既往の研究を概括し、超臨界水中の反応の理論研究には、反応系の記述に第一原理量子化学計算を、周囲の溶媒分子系の記述に古典論を用いたハイブリッド型分子動力学法が必要であることを述べている。

第2章では、著者らが開発してきた実空間密度汎関数理論およびそれを利用したハイブリッド型第一原理分子動力学法の理論を詳述するとともに、開発したプログラムの性能が極めて優れていることを水分子の分極特性で検証している。

第3章前半では、塩化メチルと水酸化物イオンの反応を気相・水溶液相・超臨界水相の3条件で計算し、気相ではいわゆる  $S_N2$  反応がほとんどバリア無しで進行するが、水溶液中では大きな反応バリア (活性化エネルギー) が、また、超臨界水中でも同様の反応バリアが生じることを示した。さらに、この反応の遷移状態 (TS) は水酸化物イオンと塩化メチルの間に電子が拮がった構造であり、水酸化物イオンの周りに強く溶媒和した水分子が TS への移行を妨げること、反応の進行を表す尺度として反応系の HOMO の体積を提案するなど、反応経路を量子化学的に詳細に解明した。

後半では、イオン反応と競争的な反応経路として、水素結合に沿ったプロトン移動が反応を触媒する (水触媒反応) 可能性を研究した。塩化メチルと3個の水分子の反応を気相と超臨界水相の2条件で計算し、気相では反応バリアが大きい、超臨界水中ではバリアが減少すること、反応物は中性分子であるが TS は電荷分極の大きな極性分子となるので、TS への水分子の溶媒和が反応バリアを減少させることを明らかにした。また、反応活性化エネルギーの比較から、超臨界水中の塩化メチルの  $S_N2$  反応は、水酸化物イオン機構よりも水触媒機構の方が起こりやすいことを、初めて明らかにした。

第4章では研究全体を総括し、超臨界水中の反応の活性化エネルギーが水分子の溶媒和によって大きく変化すること、新しく開発した QM/MM 法が超臨界流体を含む溶液内反応機構の解析にとって極めて有効な方法であること等を簡潔にまとめている。

以上のように、本研究は、新しく開発した QM/MM 法を用いて超臨界水中の塩化メチルの反応機構を研究し、反応に及ぼす水分子の溶媒和の効果を明らかにしたものであり、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。