

氏名(本籍)	きく た よう こ 菊 田 洋 子 (福 島 県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4910 号		
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Theoretical study on H/D isotope effects in hydrogen bonding by using multi-component molecular orbital method</b> (多成分分子軌道法を用いた水素結合に関する H/D 同位体効果の理論的解析)		
主査	筑波大学教授 (連携大学院) 理学博士		長 嶋 雲 兵
副査	筑波大学教授	理学博士	新 井 達 郎
副査	筑波大学教授	理学博士	齋 藤 一 弥
副査	筑波大学教授	理学博士	守 橋 健 二

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

水素結合は多くの物理的, 化学的及び生化学的なプロセスや機能発現において重要な役割を担っているが, 水素原子の質量は小さいため, 水素結合を深く理解する上で水素原子核の量子効果の影響は無視できない。事実, 水素結合を介した最も基礎的な化学反応の一つである水素 (プロトン) 移動反応ではプロトンのトンネル効果や, 多次元的な量子現象が報告されている。また, タンパク質と周辺の水との水素結合由来の相互作用はタンパク質の立体構造や機能発現にかかわる重要なトピックである。これら水素結合に関する詳細な解析のために, 水素 (H) を重水素 (D) に置換することで出現する同位体効果の研究が盛んに行われており, 水素 (プロトン) 移動における速度論的同位体効果 (kinetic isotope effect: KIE) や, タンパク質のフォールディング構造における水および重水との相互作用に関する幾何学的同位体効果 (geometrical isotope effect: GIE) などがその代表である。

従来の理論化学的手法による KIE の理解は Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づき得られたポテンシャル曲面上における H と D の重量の違いとして解釈される。しかし, H と D の量子性の違いによる分子構造変化等の GIE により H と D では異なるポテンシャル曲面を有し, 反応に直接関与する水素の量子性が鋭敏に反映される事が言われている。つまり, GIE や KIE の詳細な理論的解析を行うには, BO 近似に基づく従来の MO 法を超えた核の量子効果を直接評価することのできる手法が必要となる。

近年, 立川らによって開発された多成分分子軌道法 (multi-component molecular orbital (MC\_MO) method) は, 一粒子波動関数の概念を, 電子だけでなく質量が小さく量子効果が無視できない H や D 等の多成分系に拡張した手法である。原子核の量子効果を直接取り込むことができる MC\_MO 法は, H と D の量子性の違いが引き起こす GIE や KIE の解析に有効であることが示されている。

本学位論文では, 核の波動性をあらわに考慮することができる MC\_MO 法を用いて水素結合に関する H/D 同位体効果を理論的に解析することを目的とし, 分子内水素移動反応の一例である (Z)-1,3-pentadiene 及びその関連化合物における GIE と KIE (Chapter 3),  $S_N2$  反応である  $F^- + CH_4 \rightarrow CH_3F + H^-$  の GIE と KIE (Chapter

4), 及び水-アンモニアクラスターにおける H/D 置換による GIE と相互作用エネルギー変化 (Chapter 5) についての理論的な解析を行った。

これらの3つの例より得られた一般的な結論は、以下の通りである。

核の波動性を取り込んだ MC\_MO 法の結果は、従来法に比べ共有結合長は長くなり、水素結合長は短くなった。H/D 置換基効果の GIE としては、D 置換すると共有結合長は短くなる一方、水素結合長は長くなり、この時水素結合長は相互作用エネルギーの差とよく対応した。KIE としては、反応に関与する H を D 置換することにより反応速度は遅くなることがわかった。

それぞれの系では、分子内プロトン移動反応 (Chapter 3) では、電子相関の取り込みが重要であることがわかった。S<sub>N</sub>2 反応の場合 (Chapter 4) には、2 次の同位体効果によって反応速度が速くなる実験事実を再現した。水-アンモニアクラスター (Chapter 5) の場合、相互作用エネルギーと水素結合長は密接に関係しており、この違いは水及びアンモニアの D 置換に関し、H と D の量子効果を直接取り入れたことにより表現できたものである。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、核の波動性を直接取り扱うことのできる MC\_MO 法を用いて proton (H) 及び deuteron (D) の量子効果の違いにより、水素結合の挙動が異なることを理論的に示した。量子効果を取りこむことで H/D 置換の GIE 及び KIE が制御されることを理論的に表すことができることが報告されている。

H/D 置換により引き起こされる現象の詳細な解析は水溶液化学や生化学でのメカニズム及び反応性を理解する上で極めて重要となる。本論文で得られた結果は汎用的であり、また、用いられた MC\_MO 法は核の量子効果及び分子の H/D 同位体効果を研究するための強力なツールであり、化学分野だけでなく、物理や他の学際的分野の理解及び発展に寄与することが認められた。

よって、著者は博士 (理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。