

# 論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	小泉 愛	提出年	令和 3 年
学位論文の 題 目	液液界面の相間移動触媒反応と熱輸送の分子論		

## 論文目次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 計算手法
- 第 3 章 イオン輸送促進機構
- 第 4 章 相間移動触媒反応
- 第 5 章 油水共存系のためのジクロロメタンの分子モデリング
- 第 6 章 液液界面での熱輸送

## 要旨

私は“液液界面の相間移動触媒(PTC)反応[1]と熱輸送の分子論的解明”を目指し反応解析のためのプログラム開発、および解析を行ってきた。これまでの先行研究では混ざり合わない2種類の溶媒からなる液液界面、主に水と疎水性溶媒間の界面について、実験と分子動力学シミュレーション(MD)の両方からイオン輸送機構が調べられてきた。本研究では液体界面に関する以下の4つの研究をMDによる解析のもと進めてきた。

- (i) 油水界面におけるイオン輸送促進機構の微視的解明
- (ii) 相間移動触媒 (PTC) 反応の微視的反応機構解析
- (iii) 油水共存系のためのジクロロメタン(DCM)分子モデルの改良
- (iv) 気泡崩壊過程における水/酸素界面の熱輸送の解析

研究(i)： PTC のイオン輸送過程を Facilitated ion transfer (FIT) と呼ぶ。Laforge らは電場存在下で  $F^-$  などの輸送が難しい親水性イオンに対して極微量の疎水性対イオンが界面輸送を劇的に促進することを報告し[2]、界面での局所的なイオン対形成が界面移動を触媒する“シャトリング機構”(図 i-1) を提唱した。本研究では、 $F^-$ -THA $^+$  (テトラヘキシルアンモニウム) の水/ジクロロメタン (DCM) 界面における FIT について、電場 0.2 V/nm 下における MD を行った。図 2-(1)に示す“界面からの距離  $z$ ”と“イオン対間距離  $r$ ”の関数として自由エネルギー面 (図 i-2) を計算し、イオン輸送が(A)油相中のイオン対輸送 (FIT)、(B)イオン対解離の二段階で起きる

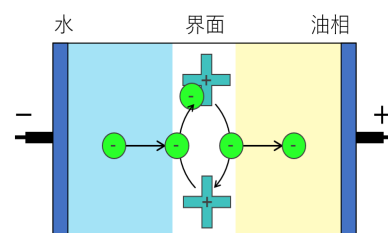


図 i-1. シャトリング機構

ことを分子レベルで明らかにした。一方、実験では輸送が確認されていない  $F^-$ -TBA $^+$  (テトラブチルアンモニウム) について検討した結果、輸送自由エネルギーが  $F^-$ -THA $^+$  <  $F^-$  <  $F^-$ -TBA $^+$  の順に高くなり、油相におけるイオン対形成による安定化が高い場合に、“FIT+イオン対解離”経路でシャトリングが起きること、そして シャトリングが界面数ナノメートルで起こることを MD による 2 次元の自由エネルギー解析から解明した。

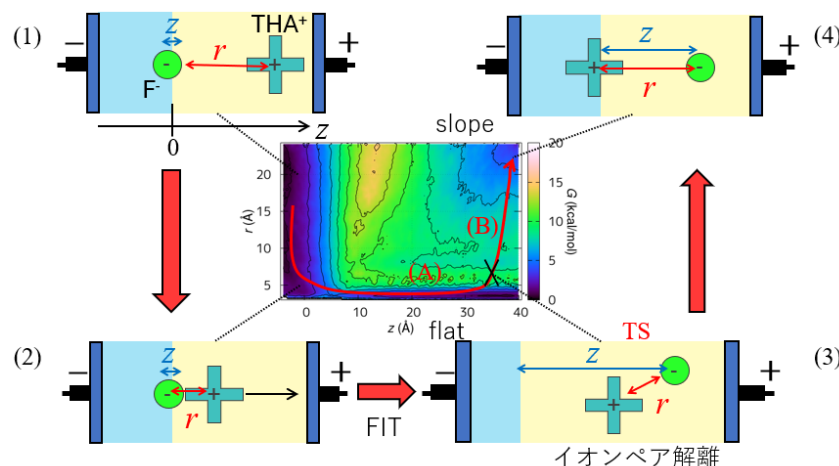
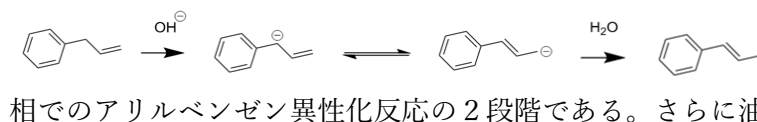


図 i -2.  $F^-$ -THA $^+$ の輸送過程における自由エネルギー変化. (1) $F^-$ が界面に接近すると、(2) $F^-$ と THA $^+$ はイオン対を形成し油相へ移動し (path A)、(3)油相中で解離(TS)し、(4)電場の効果により  $F^-$ は油相側へ、THA $^+$ は水相側へ移動する (path B) .

研究(ii) : PTC は、混ざり合わない油水二相下で、親水性と親油性の試薬の反応を触媒する。これまでに合成反応への応用は多く、反応速度論から反応機構も議論されてきた。しかし、油水界面をまたぐ物質輸送と界面近傍で起こる化学反応を分子レベルで捉えることは難しい。本研究では、研究(i)を実際の PTC 反応へ適用し、 $OH^-$  の相間移動で引き起こされる反応の代表例としてアリルベンゼン異性化反応



相でのアリルベンゼン異性化反応の 2 段階である。さらに油相で安定な水和数を持った水和クラスターとして存在していることを考慮

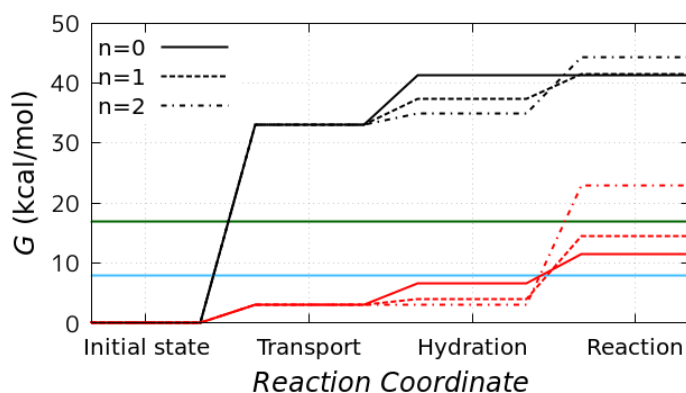


図 ii -1 イオン輸送、水和自由エネルギー、油相での反応を積算した PTC 反応の総障壁

について、反応解析を行った。反応は、 $OH^-$ の水相から油相への輸送と油相でのアリルベンゼン異性化反応の 2 段階である。さらに油相で安定な水和数を持った水和クラスターとして存在していることを考慮して、反応への水和の効果を水和数  $n=0, 1, 2$  と系統的に調べ上げた。輸送の障壁、水和数ごとの油相での安定化、油相で起こる水和数ごとの反応の障壁を積算した総自由エネルギー障壁を図 ii -1 に示す。黒は  $OH^-$ のみで反応が起こった場合の総障壁を、赤は PTC として  $[N(C_{10}H_{21})_4]^+$ が存在する場合を比較している。赤では黒に対し大きく活性化障壁が下がり反応が起こりうる障壁の高さとなっている。緑の線は実験から見積もられた PTC がある場合の障壁で、今回得られた結果(赤)と比較する

と、水和数  $n=0, 1$  個の時に反応が起こりうると考えている。また水色の線は OH 輸送時の界面を通過する時にできる OH が水相側の界面を引っ張るような構造を作ることによるバリアの高さを示した。この界面通過時のバリアは総障壁と比較して低いため、実際には反応に効いていないと考えている。

研究(iii)は、油水共存系のためのジクロロメタン(DCM)分子モデルの改良である。これまで油水界面や油中でのイオンの水和などが MD によって調べられてきた。しかし、水和数に関する先行研究によると、Cl<sup>-</sup>の水和数は実験では 2, 3 個であるのに対し MD では 0 個という結果であった。[3, 4]親水性イオンは油中で不安定で水和による安定化が大きいはずであることから、MD の結果を精査し分子モデルの精度が不足していることがわかり改良を行った。まず水バルク、DCM バルクの物性がよく記述されていることを確認し、DCM-水間の相互作用を調べた結果、電荷移動の効果が MD の場合に考慮されていないことが原因で安定化が不足していることがわかった。そこで、“あらゆる配向に関するポテンシャルの情報を含む”かつ“多体系でも成り立つ”ことを目的として MD におけるレナード・ジョーンズパラメータを変数として“第一原理 MD に基づき計算された動径分布関数”を MD で再現するようにパラメータを決定した。その結果油相に水 1 分子が溶ける溶媒和自由エネルギーが実験値をよく再現し水和数も実験との対応がつくことが確認された。本研究で界面系や混合系など油水共存系をよく記述できる分子モデル作成の方針を示したと共に、MD を用いた水和数予測が十分精度よくできることを確認し、研究(ii)での OH の水和数まで考慮した反応解析に至った。

研究(iv)は、水中での気泡崩壊過程に関する研究である。界面では二種類の溶媒の熱伝導率の差が生じ、界面をこえた熱輸送には温度ジャンプが生じるはずである。これは水中の酸素ナノバブル界面のような系にも適応できる。数値シミュレーションの先行研究によると、水中の酸素ナノバブルの自己崩壊では気泡内が過熱され、気泡内の温度が約 3000 K まで上昇すると報告されている。[5]しかしこのモデルでは気泡崩壊の瞬間の熱の流入出とその熱抵抗が記述できていない可能性があった。本研究ではより信頼できる気泡崩壊の描像を得るために、数値シミュレーションへ組み込む熱抵抗値を非平衡分子動力学シミュレーションで見積ることを目的として、LAMMPS へ界面をまたぐ温度プロファイルを計算するための機能を実装した。

[1] Starks, C. M., Liotta, C. L., Halpern, M. In *Phase-transfer Catalysis*, Chapman & Hall, 1994.

[2] Laforge, F. O.; Sun, P.; Mirkin, M.V. *J. AM. CHEM. SOC.* **2006**, 128, 15019-15025

[3] Kenjo, T; Diamond, R. M. *J. inorg. and nucl. Chem.* **1974**, 36, 183-188

[4] Wang, L.; Kikkawa, N.; Morita, A. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 13, 3562-3571

[5] Yasui, K.; Tuziuti, T.; Wataru, K. *Ultrasonics – Sonochemistry* **2019**, 55, 318-312

## 論文審査の結果の要旨

混ざりあわない水-油の液液界面では、抽出、分離、相間移動触媒反応、センサーなどさまざまな機能が起こる。これら液液界面でおこる現象を分子レベルの動きとして捉えることは、現在の分子科学においてもチャレンジングな課題といえ、未開拓な問題が多く残されている。小泉氏は液液界面の分子科学の開拓に向けて分子動力学シミュレーションを駆使して、新たな分子描像に迫る研究成果を挙げた。

その代表的な成果の一つは、界面のイオン輸送における触媒効果の解明である。 $\text{Li}^+$  や  $\text{F}^-$  など親水的な硬いイオンは、水から油相への輸送が非常に困難で、サイクリックボルタンメトリーの実験でも通常イオン輸送が観測されないが、ある種の微量のカウンターイオンを加えると観測できるようになることが知られている。一例として $\text{F}^-$  の界面輸送は、微量のテトラヘキシルアンモニウムカチオン ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4^+$ , THA) によって劇的に促進されるが、化学的に類似のテトラブチルアンモニウムカチオン ( $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ , TBA) ではその効果が表れない。小泉氏は、界面のイオン輸送と錯体形成の両方をリアルに記述する 2 次元自由エネルギー面を分子動力学計算によって求め、界面 1 nm の厚みで一時的なイオンペアを形成する触媒効果の実体を解明した。

さらに、相間移動触媒反応の反応機構の解明に向けて、イオン輸送と後続反応の全貌の自由エネルギー計算を行った。 $\text{OH}^-$  イオンの油相への移動と塩基触媒反応を例にとって、相間移動触媒による輸送自由エネルギーの効果、油相でのイオンの反応性、さらにそのイオンへの水和の効果をも分子動力学に基づく自由エネルギー計算と量子化学に基づく反応機構解析を行い、多段階からなる反応機構とそのエネルギーダイアグラムの全貌を計算により明らかとした。

以上のように、小泉氏は計算化学における研究手法の技術を身につけ、それを駆使して未開拓な界面の分子科学を広げる成果を示した。これらは、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、小泉愛氏提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める