

氏名（本籍）	西出 太郎（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第114号
学位授与日付	令和6年3月25日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Nature and Behavior of Mono- and Multi-Hydrogen Bonds, OH... π , CH... π , π ... π , and Pn...X ⁺ ...Pn Interactions (X = H, F, Cl, Br, I; Pn = N, P, As, Sb) in Characteristic Systems, Elucidated with QTAIM Dual Functional Analysis
学位論文審査委員	(主査) 教授 林 聡子 (副査) 教授 坂本 英文 教授 橋本 正人

論文内容の要旨

【第1章 緒言】

分子間および分子内相互作用は物質科学において非常に重要である。これらの性質は、物質の特性や構造の安定性と密接に関係している。その応用範囲は、結晶構造の配列制御および新奇な物性を有する分子設計、水素結合によって安定化されるDNA2重らせん構造など多岐に渡る。よって分子間および分子内相互作用特性を解明し、構造の安定性や物性の支配因子を特定できれば、さらなる物質科学の発展に寄与できると期待される。そこで、全相互作用を統一的に評価・分類できる quantum theory of atoms-in-molecules dual functional analysis (QTAIM2元関数解析法)の適用範囲のさらなる拡大を目指した。単純な分子間および分子内水素結合から始め、多重水素結合や特徴的な構造下での超原子価結合、さらにヘリセンに生じる π ... π 相互作用へと応用展開を行った。

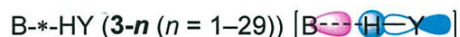
【第2章 QTAIM2元関数解析法の概要と第1から5周期元素が関与する相互作用への適用】

着目原子間に生じる相互作用を評価・分類できるQTAIM2元関数解析法では、最適化構造に加えて着目原子間を伸縮させた摂動構造を解析することで、着目相互作用の静的および動的挙動を解明できる。静的挙動は相互作用の性質を開殻および閉殻相互作用に分類し、動的挙動はさらに詳細に評価できる。近年提案されたcoordinates derived from compliance force constants for internal vibration (CIV)法は、着目原子間において他の内部座標由来の基準振動の影響を可能な限り排除した摂動構造を与えることから、着目原子間の「本質的な動的挙動」を解明できる。

本章では従来適用してきた第1から第4周期元素に加え、第5周期の元素までが関与した典型的な相互作用を有する基準化学種を用い、QTAIM2元関数解析法の適用範囲の拡大を果たした。

【第3章 様々な分子間水素結合による本質的な動的挙動の解明】

広範な相互作用エネルギーを有する水素結合を形成する化学種を対象とし (Scheme 1), 分子間水素結合の静的および動的挙動を解析した。結果, NH₃二量体はvan der Waals (vdW)力程度, H₂O二量体は典型的な水素結合(*t*-HB)程度, H₂C=O...HF錯体は



B = H₂Se, H₂S, H₂O, H₂CO, H₃N, and HX (X = I, Br, Cl, and F)
Y = SeH, SH, OH, NH₂, I, Br, Cl, and F

Scheme 1. Species of neutral HBs.

molecular complexes through charge transfer (CT-MC)程度, H₃N...HF錯体はtrigonal bipyramidal adducts through CT (CT-TBP)程度の性質であると評価・分類でき、水素結合の本質に迫ることができた。また従来の摂動構造の作成法によって得られた結果と比較し、CIV法を適用したQTAIM2元関数解析法が分子間水素結合の解析において精度的にも、計算コストの面においても優れていることを示した。

【第4章 様々な π 系における分子内OH $\cdots\pi$ 相互作用の静的および動的挙動の解明】

分子間水素結合と同様に分子内水素結合も化学・生物学において非常に重要な役割を担う。一つの分子内にOH基と三重結合、二重結合、もしくは芳香環の π 系のいずれかを有する化合物において、様々な配座の安定性を比較した。また化合物の微細構造の決定や安定化に寄与する分子内OH $\cdots\pi$ 相互作用間では一般的にvdW力程度の性質であるのに対し、分子内ではより強くなることが明らかとなった。

【第5章 酢酸および関連種による分子間多重水素結合の解析法の確立】

分子間水素結合は1つだけでなく、複数の水素結合からなる多重水素結合により安定化する化学種も多く存在する。よって多重水素結合における動的挙動の解析法の確立が不可欠である。そこで、2つの水素結合を形成する酢酸二量体、アセトアミド二量体、酢酸-アセトアミド錯体などの化学種について解析した。結果、それらに生じる2つの水素結合において各水素結合の動的挙動を明らかにした。

【第6章 核酸塩基対に生じる多重水素結合の静的および動的挙動の解明】

複数の水素結合を形成する核酸塩基対は、DNA2重らせん構造の安定化に大きく寄与する。そこで様々な組み合わせの核酸塩基対に生じる多重水素結合の性質を明らかにした。図1のAdenine-Thymine (A-T)のように、多重水素結合を形成するNH \cdots O、N \cdots HN、H \cdots O相互作用の性質を独立に評価・分類することに成功した。また各相互作用の強さがコンプライアンス定数の逆数に比例することを理論的に実証した。

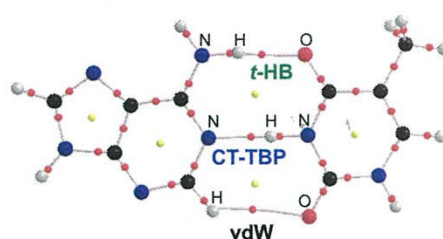
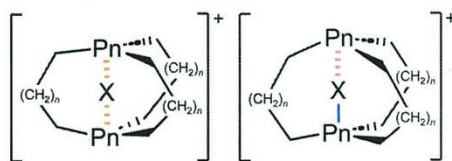


Figure 1. Molecular graph of A-T.

【第7章 かご状構造により圧縮された超原子価結合の静的および動的挙動の解明】

電荷を帯びた水素結合は非常に強いことが知られ、1,6-diazabicyclo[4.4.4]tetradecaneはプロトンを内包できることが知られている。そこで橋頭位をプニクトゲン (Pn)に置換したbicyclo[3.3.3]および[4.4.4]系において (Scheme 2), 分子内にプロトンおよびハロニウムイオン (X^+)が安定的に存在できる限界を系統的に明らかにした。さらに対称なPn \cdots X \cdots Pnを形成する構造と非対称なPn \cdots X-Pnを形成する構造の安定性を比較し、Pn \cdots X/Pn-X相互作用の静的および動的挙動を解析した。結果、*t*-HBから共有結合程度まで、様々な種類の相互作用が安定化に寄与していることを明らかにした。



Pn = N, P, As, and Sb; X = H, F, Cl, Br, and I.

Scheme 2. Species for bicyclo[3.3.3] ($n = 1$) and [4.4.4] systems ($n = 2$).

【第8章 ヘリセンの分子内 $\pi\cdots\pi$ 相互作用および二量体における分子間相互作用特性の解明】

図2に示した[12]ヘリセンのように、芳香環が4つから12個まで有するヘリセンの微細構造に寄与する $\pi\cdots\pi$ 相互作用を各炭素原子間単位で検出し、それらの静的および動的挙動を明らかにした。ほぼ全ての場合においてvdW力程度の性質を有しており、典型的な $\pi\cdots\pi$ 相互作用が形成していた。静的挙動においてbay領域とcape領域 (図2)の $\pi\cdots\pi$ 相互作用にあまり違いはなかったが、動的挙動において異なる傾向を見出した。

またヘリセン二量体についても解析を行った。主にcape領域の原子間において多数のC \cdots HおよびH \cdots H相互作用が形成され、複数のvdW力により安定化していることを明らかにした。

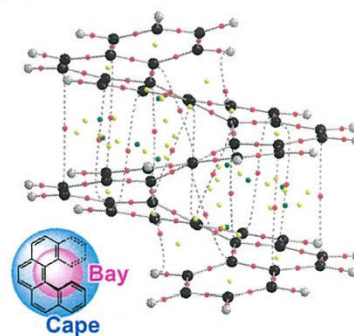


Figure 2. Molecular graph of [12]helicene.

特殊な構造における様々な非結合相互作用において、着目相互作用の静的挙動に加えて「本質的な動的挙動」を解明できる解析法の適用範囲の拡大に成功した。これらの成果は、類似した分子間および分子内相互作用特性の解明に役立てられ、機能材料の分子設計や生体現象の解明など、多くの分野の発展に寄与すると期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、所属研究室が開発した着目原子間の相互作用を評価・分類できる解析法の適用範囲の拡大と汎用性を高めることを目的として、様々な分子間および分子内相互作用を解析した成果である。特に非結合相互作用が1つの系ではこれまでもその解析法は存在したが、複数の非結合相互作用が同時に生じている系の解析は困難とされていた。本論文ではその解析法を提案し、単純な分子間および分子内水素結合、多重水素結合、電荷を帯びた超原子価結合、ヘリセンに生じる $\pi\cdots\pi$ 相互作用へと応用展開し、理論的に実証した。

本成果は結晶構造の配列制御および新規な物性を有する分子設計、水素結合によって安定化される DNA 二重らせん構造など多岐にわたる生体内や反応系等における分子内・分子間相互作用の解析と理解に貢献するものである。新規性と有効性が十分に示されていることから、博士論文に値すると判定した。

最終試験の結果の要旨

2024年2月7日に北3号館 B101 教室にて公聴会・最終試験を実施した。参加者は審査委員会委員3名と他22名であった。30分の口頭発表のち、30分の質疑応答を行った。論文および口頭発表をもとに、関連する事項についての質疑応答を行なった結果、どの質問に対しても適切な回答が得られた。

論文審査および上記の最終試験の結果を総合的に判断し、学位申請者は博士学位授与に値すると判断した。