プラズマ処理水中の過硝酸の分解に関する量子化学計算

Quantum chemical calculation on decomposition of peroxynitric acid in plasma-treated water

(M2)川嶋 裕介 [1]，川下 理日人 [1,2]，高木 達也 [1,2]，井川聡 [3]、北野勝久 [4]

（阪大院薬 [1]，阪大微研 [2]，大阪産技研 [3]、阪大院工 [4]）

Yusuke Kawashima[1], Norihito Kawashita[1,2], Takagi Tatsuya[1,2], Satoshi Ikawa[3], Katsuhisa Kitano[4]

Pharm. Osaka Univ. [1], Biken Osaka Univ. [2], TRI Osaka[3], Eng. Osaka Univ. [4]

E-mail: kawashima-y@phs.osaka-u.ac.jp

プラズマ処理水（PTW: plasma-treated water）は、酸性下で殺菌力が非常に高まることや（低 pH 法）、殺菌活性は冷却することで保存ができるが体温では秒単位で失活する事から新しい殺菌剤として期待される。これまでに PTW の有効成分が過硝酸（$HOONO_2$、PNA: peroxynitric acid）であると特定したが[1,2]、不安定であることからこれまであまり着目されておらず、殺菌への応用は過去に報告例が皆無である。PTW 中の PNA から解離した HOO・が殺菌因子であると考えているが、PNA 分解反応は従来論文の見解もまちまちであり、物理化学特性の評価も不十分であった。今回、PNA の安定性及び分解反応の主生成物を量子化学的な手法を用いて評価することにした。

今回問題となるのが、PNA の分解経路に重要な中間体を示唆する情報がないことである。通常の量子化学計算では、実験事実から得た重要中間体を通る反応経路の進行に必要な構造を複数個想定するが、考慮する経路を絞り切れないと何十何百もの構造を考える必要があり、手作業では重要な構造を見落とすことや想定できない経路の構造を見つけられない可能性も生じてくる。そこで我々は大野・前田らの開発した GRRM (Global Reaction Route Mapping)法[3]を用いて経路探索を行った。安定中間体から、非調和下方ゆがみを探索することで別の中間体に移る有限個の経路を抽出し、さらに経路の先の中間体でも別の中間体に移る有限個の経路の抽出を芋づる式に繰り返すことで、反応経路を取りこぼすことなく網羅的に探索することができる新しい手法である。得られた構造は、取りうる全中間体と全遷移状態の構造であり、その結果をもとに複数の遷移状態を考慮した上での反応性の定量化を行うことができる。これを PNA の最安定構造(Fig.1)に適用し、反応経路の網羅的探索を行った。

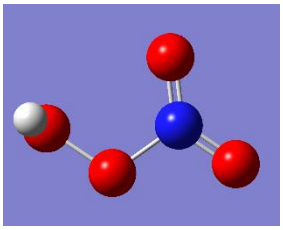

Fig. 1 PNA の最安定構造。

その結果、存在確率が最も高い最安定構造 EQ1 の次に安定な 4 つの構造群の存在が判明した。そのうちの 1 つの EQ2（Fig.2）からは近傍に NO_2 と HOO･への開裂経路があり、近いエネルギー範囲では他の経路が存在しないため、この経路が主要な分解経路と考えられる。本手法により PNA の分解過程等の物理化学的理解が高まり、PTW の実用化へ向けて重要な知見が得られると期待される。

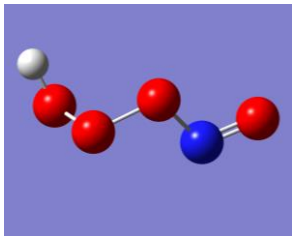

Fig. 2 PNA の構造 EQ2。

[1] Y. Nakashima, S. Ikawa, A. Tani, K. Kitano, Journal of Chromatography A, 1431, 89 (2016).
[2] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J.Phys.D:Appl.Phys.49,405401(2016). 特願 2014-178467.
[3] GRRM14, Version 14.01, (2014).