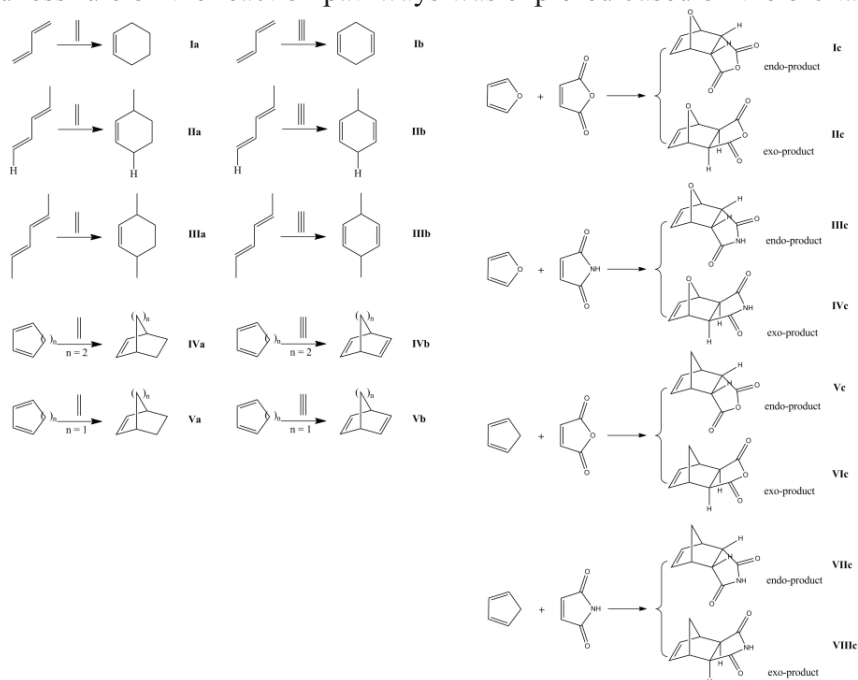


## A LC-DFT+vdW Study of the Diels-Alder Reactions and the Global Hardness Response Analysis

(University of Yamanashi, Japan) ○Raman K. Singh, Takao Tsuneda

**[Introduction]** There have been considerable attentions drawn to the Diels-Alder reactions especially in chemical reactivity calculations. The development of computational methods for the exploration of reaction energetics, barrier heights, and frontier orbital energies are facilitated by the benchmark results. Over the past two decades, density functional theory (DFT) has been frequently used to investigate Diels-Alder reactions and previous reports indicate that many conventional DFTs show serious errors to give quantitative thermodynamic properties without clarifying the underlying reasons. Besides this, these reactions have often been discussed on the frontier orbital theory and the corresponding frontier orbital energies were used for explaining their chemical reactivities and kinetics but it is difficult for most quantum chemistry methods to obtain correct orbital energies. In this study, we apply various types of long-range corrected (LC) and other major functionals to the Diels-Alder reactions (Figure 1) to ascertain the reasons for poor enthalpies and then investigate the accuracy in the barrier height results. Furthermore, the maximum hardness rule on the reaction pathways was explored based on the orbital energies.<sup>1</sup>

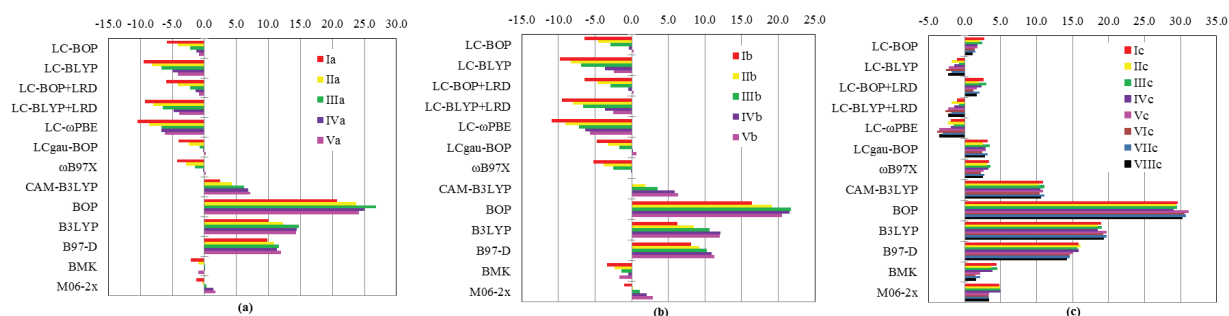


**Figure 1:** Diels-Alder reactions involving ethylene, acetylene, maleic anhydride and maleimide as dienophiles.

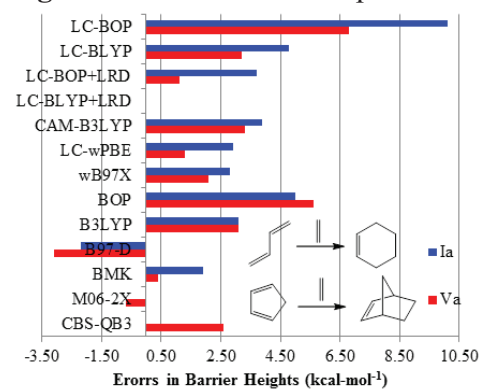
**[Computational Details]** We carried out calculations employing various types of DFT functionals: LC, pure, hybrid and semiempirical functionals. The LC functionals include LC-BOP, LCgau-BOP, LC-BLYP, CAM-B3LYP, LC- $\omega$ PBE and  $\omega$ B97X. The LC-BOP and LC-BLYP functionals were combined with local response dispersion (LRD) to evaluate the dispersion correlation effects on the Diels-Alder reactions. For comparison, pure BOP, hybrid

B3LYP, semiempirical dispersion-corrected B97-D, semiempirical hybrid meta BMK and M06-2x functionals were considered. The geometries have been optimized by each functional using the cc-pVTZ basis set. All the optimized structures have positive and real frequency. The Gaussian 09 suite of the program has been used to perform all the computations.

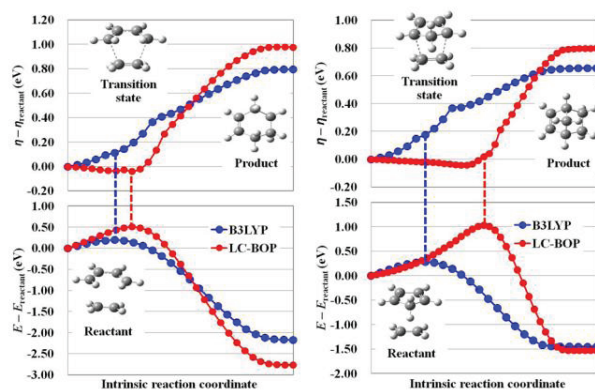
**[Results and Discussion]** Figure 2 clearly shows that the long-range correction significantly improves the reaction enthalpies and the LRD correction has no effect on it. However, dispersion correlation correction is crucial to give accurate barrier heights as can be seen in Fig. 3. Finally we calculated the global hardness responses (GHRs), which are half of the HOMO-LUMO gaps, along the intrinsic reaction coordinates (IRCs). Figure 4 depicts the calculated GHRs and the corresponding total energies along the IRCs, where the GHRs and total energies are set to be zero at the reactants. These figures show that LC-BOP GHR results first decrease slightly when the reaction proceeds from the reactants to the transition state and after that increase drastically toward the product, while B3LYP GHR curves increases monotonically right from the reactants to the product via transition state. The former results suggest that the minimum GHR in the reaction pathway of such reactions is obtained either at the transition state or when the reacting species are about to reach the transition state. We also get GHR curves similar to the B3LYP one by the functionals examined here except for LC-BOP, LCgau-BOP and LC-BLYP. These outcomes demonstrate that LC-DFT results satisfy the maximum hardness rule for overall reaction paths while conventional functionals violate this rule on the reaction pathways.



**Figure 2:** Errors in the computed enthalpies (in kcal mol<sup>-1</sup>) with respect to CBS-QB3 results.



**Figure 3:** Errors in calculated reaction barrier heights with the experimental results.



**Figure 4:** GHRs,  $\eta$  and total energies  $E$  along the IRC.

[1] Singh, R.K., Tsuneda, T. J. Comput. Chem. **2013**, *34*, 379–386.

## 密度汎関数法による $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ の電子状態計算

(愛媛大学) ○清野友真、日石孝宏、八木創、宮崎隆文、日野照純

### The density functional theory calculations of $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$

(Ehime Univ.) ○Y. Seino, T. Hinoishi, H. Yagi, T. Miyazaki, S. Hino

**【序】** 金属内包フラーレンでは、金属原子からフラーレンケージへの電子移動があることが知られている。この電子移動を制御することができれば、フラーレン類の分子メモリーや分子電子デバイスなどへの応用の可能性が開ける。金属原子からフラーレンケージへの電子移動を理解するうえで、内包フラーレンの電子状態を明らかにすることは重要である。この観点から、我々はフラーレン類の紫外光電子スペクトル (UPS) 測定と理論計算を行ってきた。これまでに、測定された UPS と理論計算で得られたシミュレーションスペクトル (SS) を比較することで、フラーレンの幾何学的構造の決定や、内包種からフラーレンケージへの電子移動量の見積もりがなされてきた。

$C_{2v}$  対称の  $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  の UPS は理論計算によって得られた最適化構造 (Fig. 1) に基づいた SS によってよく再現される (Fig. 2) ので、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  は Fig.1 の構造をとるものと推定された。また、内包原子団を含むコストの高い計算を実行しなくても、空のフラーレンケージ上に電荷を付加して得られた SS は実測の UPS をある程度再現するので、内包原子団からケージへの電子移動量を見積もることもできる (Fig.2)。さらに、 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  の UPS が似ているように、構造や電子移動量が同じであれば類似の UPS (電子状態) を与えることも明らかとなってきた。

今回取り上げる  $C_{2v}$ - $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  の電子状態も、 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  や  $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  と同じであろうと予想されたが、UPS は微妙に異なっている (Fig.2)。 $C_{3v}$ - $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  のクラスター

は回転するとの報告もある[1]ので、この違いの理由の一つに内包  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  原子団の内部回転が考えられた。そこで、本報告では、 $C_{2v}$ - $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  の DFT 計算を行い、UPS との比較を通して、内部回転の有無や  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  からケージへの電子移動量について検討したので報告する。

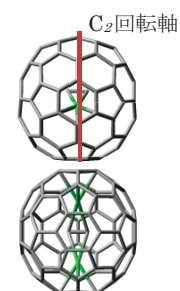


Fig. 1 Geometry of  $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$

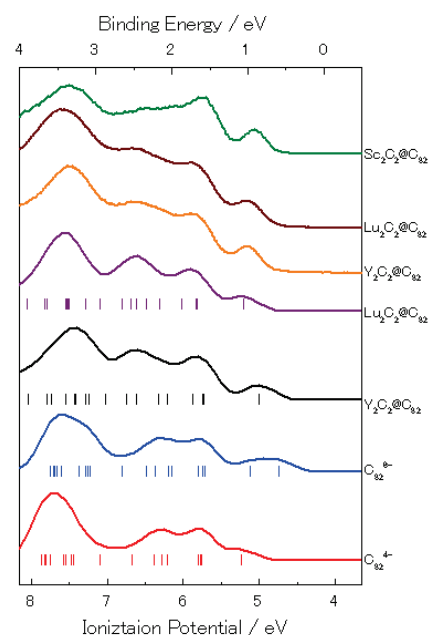


Fig. 2 The UPS and the SS of  $C_{2v}$ - $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$ ),  $\text{C}_{82}^{4-}$ ,  $\text{C}_{82}^{6-}$ .

【計算方法】 Gaussian09 を使い、B3LYP に基づく DFT 計算を行った。まず、クラスター  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  を  $\text{C}_{2v}\text{-C}_{82}$  ケージ(No.9)に内包させ、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  の構造最適化を行った。次に得られた最適化構造に対して、シングルポイント計算を行うことで、Kohn-Sham 軌道エネルギー (KS) を得た。そして Gaussian 関数により KS に幅をもたせ、SS を求めた。構造最適化および生成エネルギーにおいては基底関数として 6-31G(d) を使い、エネルギーダイアグラムおよび NPA に関して、Sc 原子には TZP、C 原子には DZP を用いた[2]。

【結果と考察】 DFT 計算によって得られた最適化構造は 4 種類 (Isomers 1-4) であった(Fig. 3)。これらの構造のうち、Isomers 1-3 はケージ全体を  $\text{C}_{2v}$  対称に拘束し得られたものであり、Isomer 4 は対称性  $\text{C}_2$  に拘束して得られたものである。Isomer 1 を基準とした相対エネルギーは、Isomers 2-4 の順に +3.26 kcal/mol、+12.6 kcal/mol、-3.37 kcal/mol となった。Fig. 3 に、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  の UPS および、Isomers 1-4 の SS を示す。UPS をもっともよく再現している SS は Isomer 1 のものではあるが、それでも、他の内包フラレンでの結果と比べると、いずれの SS も UPS の再現性が悪い (Fig.3)。そこで、内包クラスターがケージ内で回転している可能性を考慮して、UPS をよく再現できるように、Isomers 1-4 の SS に重率を等価でかけて重ね合わせたところ、UPS をよく再現する SS が得られた (Fig.4)。このことは、 $\text{C}_{2v}\text{-Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  でも、内包  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  が回転している可能性を示唆している。しかし、Isomer 3 の生成エネルギーは高いため、他の構造と同じ重みで含まれているとは考えにくく、さらに検討する必要がある。また、これら 4 つの Isomer の NBO 解析と分子軌道の比較から、Sc は +3 価であり  $\text{Sc}_2$  から  $\text{C}_2$  へ 2 電子、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  から  $\text{C}_{82}$  ケージへ 4 電子が移動している結果となった。

さらには、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  がケージ内で回転しているとする、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  がそれぞれの Isomer 構造から他の構造へと変化するエネルギー障壁の大きさの見積もりが必要となるが、この点は現在検討中である。

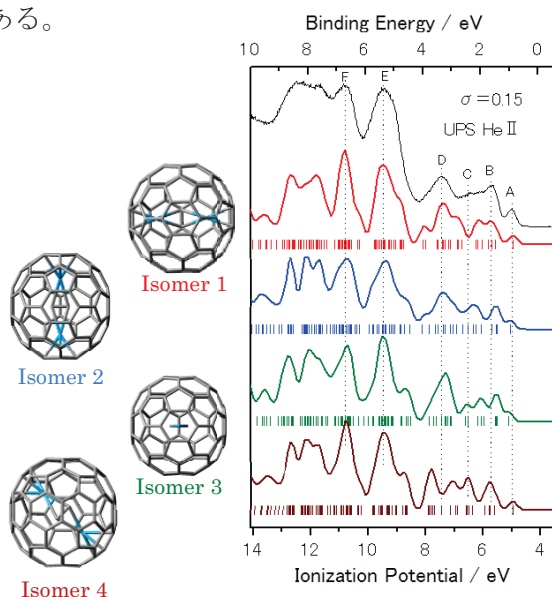


Fig. 3 The UPS of  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  and the SS of Isomers 1-4.

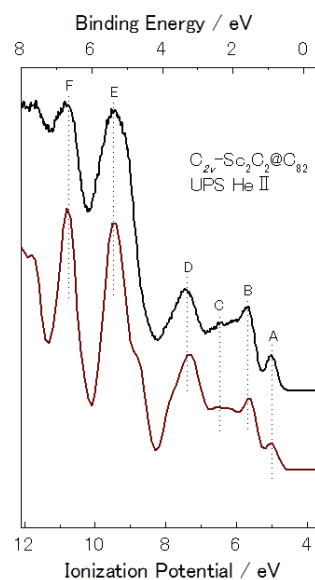


Fig. 4 The UPS of  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  and the SS obtained from a linear combination of the SS of Isomers 1-4.

[1] Ramon Valencia et al. / J. Phys. Chem. A 2008, 112, 4550-4555

[2] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>

## 1. 諸言

シリセンはケイ素(Si)からなる原子一層分の厚さしかないハニカム構造のシートである。近年、グラフェンのようなシート状の物質をケイ素で作ったシリセンの形成に関する報告があり、2010年にノーベル物理学賞を受賞した研究に代表されるグラフェンと同様に様々な研究の可能性が期待されている<sup>[1]</sup>。さらに、シリセンは構造的な特徴から、グラフェンにはない特性が隠されている可能性も考えられている。しかし、現在はシリセンの積層した状態が形成できたという報告はされていない。そこで、本研究では量子化学計算を用いて、シリセンの多層における安定構造を明らかにすることを目的とした。

## 2. 方法

本研究では、計算プログラムとしてGaussian09を使用し、近似法には分子間力の影響を考慮できる密度汎関数法のmPW1PW91法<sup>[2]</sup>、基底関数には6-31G(d)を用いて計算を行った。

シリセンの構造モデルとして、平面構造とジグザグ構造のSiのコロネンサイズ( $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ )を用いた。この計算で導出された安定構造をベースとして、2層の計算を行い、層間距離が2.0[Å]、4.0[Å]、6.0[Å]の3つの構造を、それぞれ層が完全に重なっている場合と、層がずれている場合の2つの初期構造で計算し、安定構造を求めた。また、シリセンとの比較としてグラフェンの2層の計算をシリセンと同様にコロネンサイズで行い、シリセンの安定構造との比較を行った。

## 3. 結果及び考察

1層におけるシリセンの安定構造を図1に示した。初期構造が平面構造だったモデルは、振動解析の結果、虚の振動数をもつために安定構造ではないことが分かった。初期構造がジグザグ構造だったモデルは振動解析の結果、実数の振動数のみをもつことから、安定構造だと判断した。Siは $sp^3$ 性が強いいため、このようなジグザグな構造が安定構造となったと考えられる。Si-Si結合長は2.25[Å]、結合角は117.2[°]、二面角は33.9[°]、HOMO-LUMO差は2.11[eV]だった。この構造をベースに2層の計算を行った。

2層における安定構造の計算の結果、最も安定である構造は、層が完全に重なっている初期構造で、層間距離が4.0[Å]で計算をしたものであり、図2に示すような構造で収束した。周辺部分は層間で結合をしているが、中心部分は層間距離が大きく開いてしまっていて層間で結合していない。中心部分のSi-Si結合長は2.26[Å]、結合角は116.2[°]、二面角は38.3[°]、層間距離は4.48[Å]であり、周辺部分のSi-Si結合長は2.38[Å]、結合角は113.9[°]、二面角は0.0[°]、層間距離は2.39[Å]だった。図2を始めとして、どのような層間距離で計算をしてもシリセンは層間で結合をしてしまったため、2層の状態を保ったまま安定化した構造は1つもなかった。初期層間距離が2.0[Å]で層が重なっている構造の計算結果は、層間でSi-Siが全て結合しており、 $sp^3$ 性が強いいため、HOMO-LUMO差が小さくなっていると考えられる。

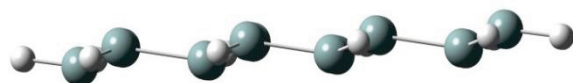


図1. 1層におけるシリセンの安定構造

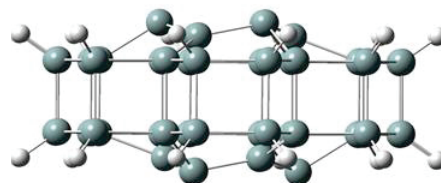


図2. 2層におけるシリセンの安定構造



図3と図4に層が完全に重なっていて初期層間距離が4.0[Å]から出発した2層におけるシリセンの安定構造のHOMOとLUMOを示す。HOMO-LUMOは中央付近に局在しているため、HOMO-LUMO差が大きくなっているのだと考えられる。

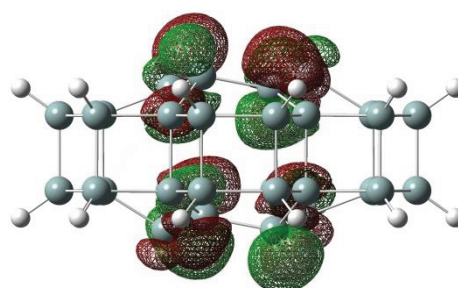
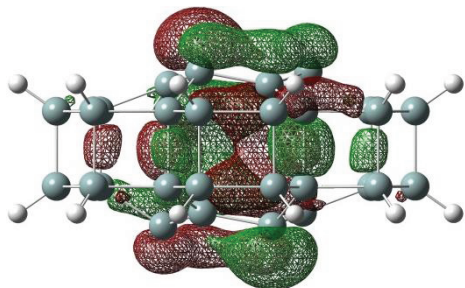


図3. 2層におけるシリセンの安定構造のHOMO 図4. 2層におけるシリセンの安定構造のLUMO

比較対象のグラフェンの2層の計算結果は、初期構造の状態に関係なく、図3に示すような構造で収束した。C-C結合長は1.40[Å]、結合角は120.0°、二面角は0.0°、層間距離は3.66[Å]だった。グラフェンはsp<sup>2</sup>軌道による結合であるため、平面構造が安定な構造となった。層間で結合はしておらず、エネルギーは分子間力によってΔE=-0.019[eV]安定化しており、グラフェンの相互作用による安定化はシリセンよりはるかに小さい。

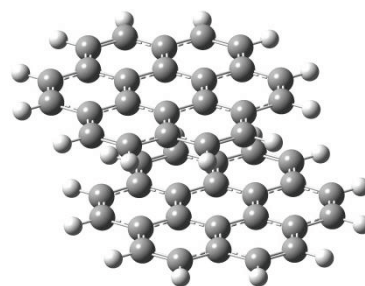


図5. 2層におけるグラフェンの安定構造

初期層間距離 [Å]	安定化 [eV]	HOMO-LUMO差 [eV]
2.0	-17.69	1.25
4.0	-18.50	2.59
6.0	-11.97	1.27

初期層間距離 [Å]	安定化 [eV]	HOMO-LUMO差 [eV]
2.0	-16.87	1.96
4.0	-16.60	1.35
6.0	-13.30	1.14

シリセンが1層のときは図1に示すようなジグザグな形が安定構造となった。2012年のシリセン生成の報告においても、シリセンの構造はジグザグな形であったため、この結果は信頼できるものである。2層におけるシリセンの安定構造はsp<sup>3</sup>軌道による構造を保とうとするため、pz軌道による寄与が大きく、層間で結合してしまった。層が完全に重なっていて初期層間距離が4.0[Å]から出発した2層におけるシリセンの安定構造のMulliken populationを見たところ、隣り合うSi-Siと層間で結合したSi-Siのpopulationはともに約0.27であり、層間の結合は分子間力による弱い結合ではなく、共有結合であることが分かった。以上の結果より、シリセンは1層では存在できるが、2層の状態を保った状態で安定化することは難しいと考えられる。

## 5. 参考文献

- [1] Antoine Fleurence, et al. Physical Review Letters **108**, 245501,15 (2012).  
 [2] Carlo Adamo, et al. J.Chem.Phys. **108(2)**,8, (1998).

## 2P124

### 多成分系分子軌道法による極性分子 LiH への陽電子束縛機構の研究

(横浜市大院・生命ナノ) ○小山田隆行, 立川仁典

Multicomponent molecular orbital study on positron attachment to a polar molecule LiH

(Yokohama City Univ.) ○Takayuki Oyamada, Masanori Tachikawa

【序】陽電子  $e^+$  は電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。電子と陽電子が衝突すると 2 本から数本の  $\gamma$  線を放出して対消滅する[1,2]。この性質を利用した陽電子消滅分光法は、固体の構造欠陥・表面解析等の材料評価や、陽電子断層撮影法をはじめとする医療診断など、広い分野で実用化されている。陽電子消滅分光法の基礎となる電子-陽電子対消滅機構や陽電子束縛機構について理解を増すことで、より精度の高い材料解析・診断および画像高質化が実現すると期待される。しかし陽電子の寿命が短いことから、原子・分子への陽電子吸着や陽電子束縛化合物の物性、対消滅機構等の実験的解析は困難であり、こうした基礎的性質すら殆ど解明されていないのが現状である。本研究の目的は陽電子科学の基礎となる上述の物理化学機構における、電子-電子相関および電子-陽電子相関の役割を、本研究で開発中の多成分系分子軌道法に基づき理論的に解明することで、医療診断技術や材料物性探査の測定精度の向上に繋がる有益な基盤情報を提供することである。

【計算の詳細】  $N_e$  個の電子と、1 個の陽電子、 $N_{\text{nuc}}$  個の固定された原子核から成る多成分系について、配置間相互作用(CI)法の全波動関数は、次式のように展開できる[3]。

$$|\Psi_{\text{tot}}\rangle = C_{00} |\Phi_0^{(e)}\rangle |\varphi_0^{(p)}\rangle + \sum_{IJ} C_{IJ} |\Phi_I^{(e)}\rangle |\varphi_J^{(p)}\rangle, \quad C_{IJ} : \text{CI 係数}$$

ここで、第 1 項は Hartree-Fock (HF) 基底配置を表し、他の項は  $m$ -電子励起と  $n$ -陽電子励起の組合せから成る励起配置を表す。各々の電子-陽電子配置は電子 Slater 行列式  $\Phi_I^{(e)}$  と、陽電子軌道  $\varphi_J^{(p)}$  の積として表される。可能な全ての電子・陽電子励起の組合せを用いる Full-CI 法は、「電子-電子相関」と「電子-陽電子相関」の両効果を含み、与えられた基底関数の範囲内では最も高精度な CI と言えるが、配置数の指数関数的な増大のため、Full-CI 法を実施できる系は少数粒子系に限られる。電子状態理論で良く知られているように、電子-電子相関の主要部分は「2 電子励起配置」によって取り込まれる。同様の考察から、電子-陽電子相関の主要部分は「1 電子・1 陽電子同時励起 (2 粒子励起) 配置」により取り込まれる[4]。

本研究では、極性分子 LiH への陽電子束縛機構における「電子-電子相関」と「電子-陽電子相関」の役割を調べるため、陽電子複合体 [LiH;  $e^+$ ] について HF 法と、表 1 に示す各種の CI 法でエネルギーおよび電荷密度の解析を行った。比較のため、Li-H 核間距離は  $R=3.20$  bohr に固定し、H 核の座標を原点とした。電子基底関数には 6-311G\*\* 基底を用いて、関数中心は Li 核と H 核上に設置した。陽電子基底関数には [14s4p] ガウス型関数を用いて、各々の軌道指数と関数中心は HF 計算で変分的に最適化した値を用いた。計算には、本研究グループで独自に開発中の多成分系分子軌道法プログラムを用いた。

表 1 : [LiH; e<sup>+</sup>]に対し本研究で実施した CI 計算の分類と考慮された “量子粒子間の相関”

計算方法	考慮した励起配置	電子-電子相関	電子-陽電子相関
(a) Full-CI	全ての電子・陽電子励起	○	○
(b) CISD <sup>e-p</sup>	1 電子励起, 1 陽電子励起, 1 電子・1 陽電子同時励起	×	○
(c) CISDTQ <sup>e-e</sup>	1~4 電子励起のみ	○	×

【結果と考察】 図 1 (a)~(c)に各種の CI と HF の陽電子密度の差として求めた「相関による陽電子差密度分布」 $\rho^{\text{corr}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{CI}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{HF}}(\mathbf{r})$  を示す。図 1(a)に示す Full-CI と HF の陽電子差密度分布から、相関の影響により、H 核遠方の陽電子密度（緑色部分）が減少し、LiH 分子の電子密度分布を取り囲む領域（赤色部分）で陽電子密度が増加することが分かる。

図 1(b) の「電子-陽電子相関」のみを考慮した CI と HF の差として求めた陽電子差密度分布は、CI 展開の配置数  $M_{\text{config}}$  がはるかに少ないにも関わらず、図 1(a)の結果とほぼ同様である。

他方、図 1(c) の「電子-電子相関」のみを考慮した CI と HF の差として求めた陽電子差密度分布は、図 1(a), (b) と比べ 2~3 桁小さい。これは「電子-電子相関」は陽電子密度を HF と比べて殆ど変化させないことを意味する。従って、量子粒子間の相関の内、陽電子密度分布を変化させるのは、主に「電子-陽電子相関」であると言える。

また、本研究のエネルギー解析から、「電子-陽電子相関」が誘起する陽電子密度分布の収縮に伴う、電子-陽電子間引力の低下が、LiH への陽電子束縛機構において重要な役割を果たすことが確かめられた。HF 法では陽電子親和力や電子-陽電子対消滅率を過小評価する傾向があり、陽電子束縛化合物の研究では、「電子-陽電子相関」を高精度定量評価することが重要である[5,6]。

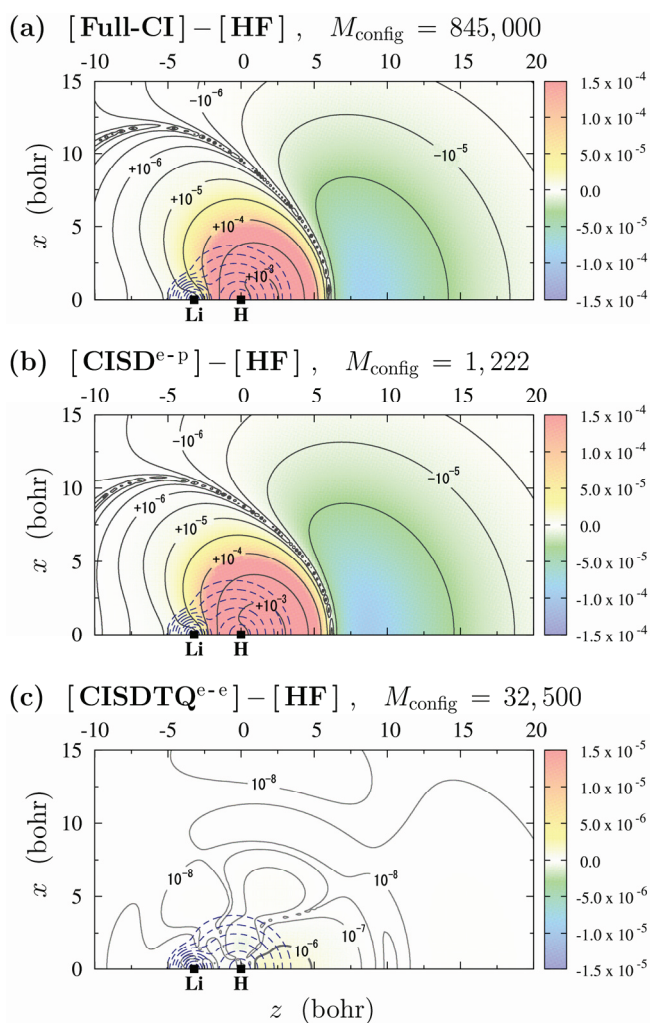


図 1 : 各種の CI 法と HF 法の差として求めた [LiH; e<sup>+</sup>]の陽電子差密度分布。参考のために、図には HF で求めた電子密度も点線で示す。

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993). [2] M.Charlton and J.W.Humberston, *Positron Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2001). [3] M.Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269, (2001). [4] M.Tachikawa, Y.Kita, and R.J.Buenker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2701, (2011). [5] Y. Kita *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009); *J. Chem. Phys.* **135**, 054108 (2011). [6] 立川仁典, 北幸海, *日本物理学会誌*, **67**, 33, (2012).



2P125

## 多成分第一原理法による陽電子-ホルムアルデヒド複合体の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) ○山田裕里佳, 北幸海, 立川仁典

### Theoretical analysis of positronic formaldehyde by using multi-component first principle method

(Yokohama City Univ.) ○ Yurika Yamada, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

#### 【序】

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突することにより対消滅を起こす。物質に入射された陽電子は、電子との対消滅へ至るまでの間に、原子や分子のイオン化および励起、ポジトロニウム（陽電子と電子の一時的な束縛状態）の形成、そして陽電子複合体（陽電子と原子や分子から成る一時的な束縛状態）の形成等が起こりうると示唆されているが、その基礎的性質は十分に理解されていない。

Crawford は、1.625 debye 以上の双極子モーメントをもつ極性分子はその双極子場に陽電子を一つ束縛可能であることを理論的に示唆している[1]。極性分子に対する陽電子の束縛の例として、近年 Surko らが振動 Feshbach 共鳴スペクトルと IR スペクトルから間接的に、C=O 基をもつ様々な分子の陽電子親和力 (PA, 陽電子束縛エネルギー) を報告している[2]。しかし、C=O 基をもつ最も単純な分子であるホルムアルデヒド分子の PA 値は測定できておらず、この分子の陽電子吸着能の解明には第一原理計算等を用いた理論的解析が期待されている。

陽電子複合体の諸性質を精密に解析可能な手法として、explicitly correlated Gaussian (ECG)基底関数を用いた変分計算、および量子モンテカルロ(QMC)法が知られている。ECG 計算は $[H;e^+]$ のような小さな系に対して変分的に最も精密な結果を与える[3]が、その莫大な計算コストのために適用範囲は極めて小規模な系に限られている。一方、QMC 法は ECG 法と同程度の計算精度を有しながらも、その計算コストは ECG 計算と比較して小さいため、大規模な陽電子複合体へも適用可能である。そこで本研究では、ホルムアルデヒド分子の陽電子吸着能を精密に予測することを目的とし、QMC 法による陽電子親和力の理論的解析を行った。

#### 【計算の詳細】

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力は次式より算出した：

$$PA(\text{CH}_2\text{O}) = E(\text{CH}_2\text{O}) - E(\text{CH}_2\text{O};e^+)$$

ここで、 $E(\text{CH}_2\text{O})$  および  $E(\text{CH}_2\text{O};e^+)$  はそれぞれホルムアルデヒド分子とその陽電子複合体の変分エネルギーである。本研究では、変分モンテカルロ(VMC)法および拡散モンテカルロ(DMC)法という二種類の QMC 法により、これら変分エネルギーの精密算定を行った。まず、ホルムアルデヒド分子を CCSD/aug-cc-pVTZ レベルにて構造最適化し、この分子の平衡構造を決定した。また、ホルムアルデヒド分子への陽電子吸着による構造変化は非常に小さいと仮定し、陽電子複合

体に対しても同一の平衡構造を用いた。QMC 計算では Slater-Jastrow 型試行波動関数を用い、Slater part の生成には Hartree-Fock (HF)法 (電子基底: aug-cc-pVTZ、陽電子基底: 12s9p3d1f GTFs) を用いた。また、Jastrow 因子には二体項 (電子-電子、電子-核、電子-陽電子、陽電子-核項) および三体項 (電子-電子-核項) を導入し、それらの変分パラメータを分散最小化法により最適化した。そして DMC 計算は、初期 walker 数を 9,600 とし、0.001 から 0.010 a.u.の虚時間 step を用い実行した。DMC 計算の虚時間 step 依存性を取り除くために、これらの結果から外挿により虚時間 step が 0.000 a.u.の際の値を推定した。

## 【結果】

ホルムアルデヒド分子およびその陽電子複合体の変分エネルギー、そしてホルムアルデヒド分子の陽電子親和力を Table 1 に示した。HF 法による陽電子親和力は正の値となったものの、例えば Strasburger が報告している configuration interaction (CI)計算[4]と比べても非常に過小評価している。従って、陽電子親和力の算定に対しては、相関効果 (特に、電子-陽電子相関) を取り込むことが重要である。VMC 計算は一般に CI 計算よりも良い変分エネルギーを与えるが、陽電子親和力の値は負に転じている。この HF 計算と定性的にも異なる結果は、VMC 計算で回収した陽電子複合体の相関エネルギーの割合(76.4%)が、親分子に対する割合(77.4%)よりも相対的に低いためであり、主に陽電子複合体の試行波動関数の精度に起因すると考えられる。一方、DMC 計算によって相関エネルギーを精密に取り込んだ結果、陽電子親和力は+25(3) meV となった。この DMC 法の陽電子親和力は CI 法による値よりも大きく、従って電子相関および電子-陽電子相関を精密に評価することにより陽電子親和力は増大することが分かる。

高精度 QMC 計算に基づいた本計算により、ホルムアルデヒド分子がその平衡構造において陽電子親和力+25(3) meV を持ち得ることが明らかになった。その他詳細はポスターにて発表を行う。

**Table 1** ホルムアルデヒド分子とその陽電子複合体の変分エネルギー、ホルムアルデヒド分子のおよび陽電子親和力 (PA)

	$E(\text{CH}_2\text{O})$ [hartree]	$E(\text{CH}_2\text{O};\text{e}^+)$ [hartree]	PA(CH <sub>2</sub> O) [eV]
HF	-113.91399	-113.91401	0.00053
VMC	-114.3494(17)	-114.3446(18)	-0.132(66)
DMC	-114.47684(8)	-114.47781(7)	0.0254(29)
CI <sup>a</sup>			0.0186

a: Ref. [4].

## 【参考文献】

[1] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [2] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **104**, 233201 (2010). [3] J. Mitroy, Phys. Rev. A, **73**, 054502 (2006). [4] K. Strasburger, Struct. Chem. **15**, 415 (2004).

## 2P126

イリジウム触媒を用いる 2-アルキルピリジンの位置選択的 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合ホウ素化反応の機構解析

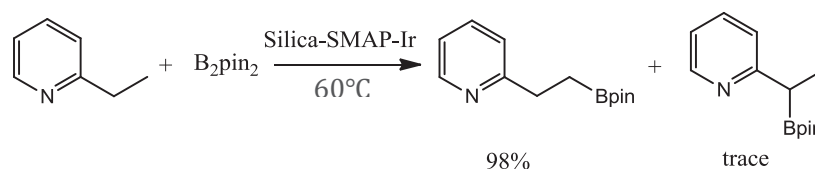
(北大院理) ○高 敏, 前田 理, 武次 徹也, 澤村 正也

Theoretical study on the mechanism of Ir catalyzed site-selective borylation of a C(sp<sup>3</sup>)-H bond in 2-alkylpyridines

(Hokkaido University) ○Min Gao, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu, Masaya Sawamura

### Introduction

The borylation reaction catalyzed by transition metal complex has attracted lots of interest because the organoboron compounds act as useful intermediates and reagents in organic synthesis. Recently, Sawamura and coworkers reported that a silica-supported monophosphine (Silica-SMAP)-Ir catalyst showed high site-selectivity in the C(sp<sup>3</sup>)-H borylation of substituted pyridines [1]. In this reaction, the C(sp<sup>3</sup>)-H borylation occurred selectively at the position  $\gamma$  to the N atom in substituted pyridines as shown in Scheme 1. In this study, we examine the detailed mechanism of this reaction to clarify the reaction pathways leading to the two different products and discuss the reason for the high site-selectivity.



*Scheme 1.* Silica-SMAP-Ir catalyzed site-selective borylation of 2-ethylpyridine [1].

### Computational Method

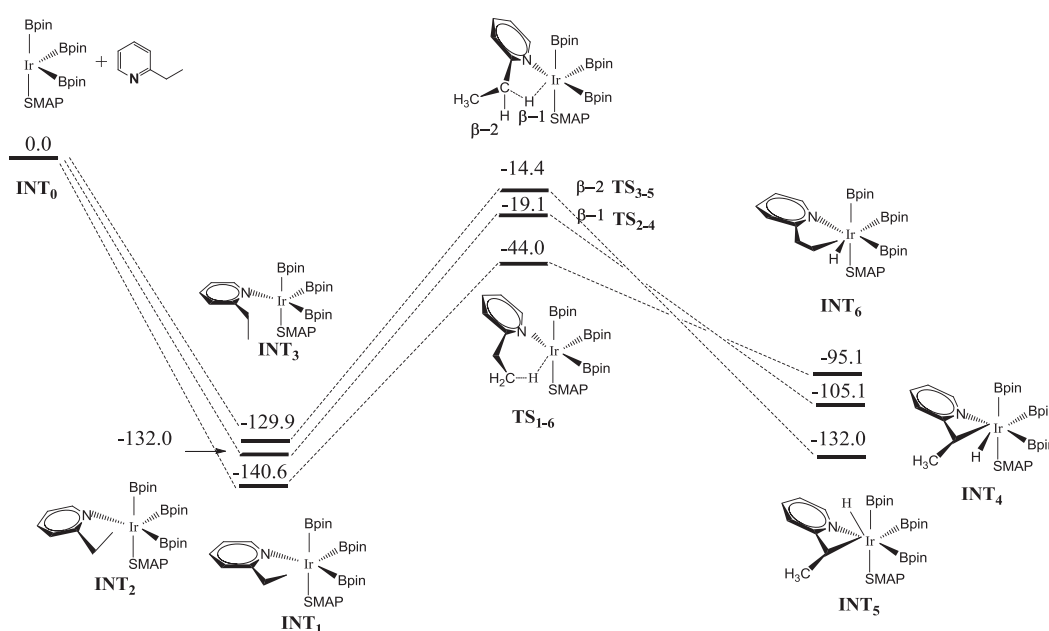
In the present study, all the reaction pathways were obtained by using the artificial force induced reaction (AFIR) method [2, 3] which use the gradient and Hessian calculated by Gaussian 09 programs. We carried out calculations using the ONIOM (BP86:PM6) method for the initial search. Then, all obtained geometries were reoptimized with the DFT method using the M06L functional. The effective core potential ECP60MWB given by the Stuttgart/Bonn group was used in describing Ir atom where 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 5d<sup>7</sup> 6s<sup>2</sup> are considered as the valence electrons with the VDZ basis set from the same group, whereas the cc-pVDZ basis set was used for all the other atoms. Frequency calculations at the same level of theory have also been performed to identify the stationary points as minima or transition states.

### Results and Discussion

In Silica-SMAP, phosphine is supported by the Silica surface, and this allows generation of 1 : 1 complexes between the phosphine and Ir. In other words, only one phosphine ligand can coordinate to the

Ir atom due to the silica support. This allows coordination of the N atom in substituted pyridines to Ir, and gives reasonable interpretation on the high site-selectivity [1]. Therefore, we started calculations from the coordination step of 2-ethylpyridine to a four coordinated P-Ir(III)-(Bpin)<sub>3</sub> complex giving six coordinated complexes. It should be noted that the silica surface is not included in our calculation model, because it does not have significant effects on the reaction center of given complexes. According to our calculation results, the reaction occurs via the following steps: (1) coordination of the N atom in 2-ethylpyridine to the Ir atom; (2) oxidative addition of a C-H bond to the Ir atom to form a seven coordinated intermediate; (3) dissociation of H-Bpin with small barrier; (4) reductive elimination of the borylated product; (5) oxidative addition of (Bpin)<sub>2</sub> to the Ir atom to get back the catalyst. This catalytic cycle is very similar to that obtained in a previous work with two-point ligand coordination [4]. Details of the catalytic cycle will be reported in the poster session.

We studied the effect of N coordination in 2-ethylpyridine and compared energy barriers for the C-H activation at the  $\beta$  and  $\gamma$  positions. The coordination of N atom plays an important role in the catalytic cycle especially in the step (2). Barriers for the oxidative addition without N coordination were found to be too high to occur, no matter in the case of the  $\beta$  or  $\gamma$  C-H bonds. The high selectivity is achieved at the transition state in the step (2). The  $\beta$  position C-H and the  $\gamma$  position C-H can undergo the oxidative addition through five- and six-membered-ring transition states, respectively. As seen in Fig. 1, the barrier for the C-H activation at the  $\beta$  position through the five-membered-ring transition state is much higher in energy than that for the  $\gamma$  position. This is due to the geometrical strain to form the five-membered-ring transition state. The strain energy will be analyzed by using the energy decomposition analysis and discussed in the poster presentation.



**Figure 1.** Energy profile (in kJ/mol) for the C-H activation step calculated with M06L functional.

- [1] S. Kawamorita, R. Murakami, T. Iwai and M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2947 (2013).  
 [2] S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **132**, 241102 (2010).  
 [3] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).  
 [4] H. Tamura, H. Yamazaki, H. Sato and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16114 (2003).



## 2P127

### GRRM/AFIR 法によるキラルフェロセニルホスフィン-Au(I)錯体による イソシアノ酢酸エステル不斉アルドール反応機構の理論解明

(北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>) ○小池千明<sup>1</sup>、前田理<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup>、澤村正也<sup>2</sup>

### GRRM/AFIR study on the mechanism of asymmetric isocyanoacetate aldol reaction catalyzed by a chiral ferrocenylphosphine-gold(I) complex

(Hokkaido Univ.) Chiaki Koike, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu, and Masaya Sawamura

#### 【研究背景】

立体選択性制御は反応開発における最重要課題の一つである。高い選択性は、巧妙な配位子設計によって実現されるため、その指針を得るために、選択性の起源に関する理論研究の重要性が高まっている。本研究では、キラルフェロセニルホスフィン-Au(I)錯体が触媒する高立体選択的アルドール反応について選択性に関する理論研究を行う。本反応では、金触媒の存在下、イソシアノアセテート(CNCH<sub>2</sub>COOR)とアルデヒド(RCHO)間でアルドール反応に続く分子内環化反応が進行することで、オキサゾリン *trans* 体(4*S*, 5*R*)が高収率で得られる。

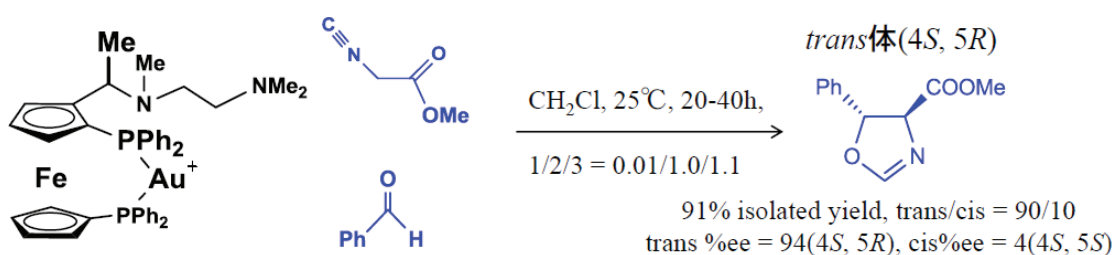


Fig. 1 高立体選択的アルドール反応[1]

本反応の高立体選択性は、C-C 結合生成の遷移状態(TS)におけるキラルなフェロセニルホスフィン骨格に導入された側鎖と基質の間の相互作用に由来すると推定されている。

立体選択性は、関連する TS および中間体の配座を量子化学計算によって網羅探索することにより解析できる。本反応の場合、フェロセン骨格に導入された側鎖の揺らぎにより側鎖の向きやイソシアノアセテートの配向などが異なる非常に多数の配座が存在すると考えられる。そのような場合、従来の構造最適化法での解析は困難である。そこで本研究では、当研究室の前田らにより開発された Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法[2]を用いた反応経路サンプリングを実行し、本反応の高立体選択性の起源を理論解明する。

#### 【計算手法】

用いる基質と触媒を B3LYP-D 法で構造最適化後、イソシアノアセテートの金触媒への配位構造を探索した。全ての配位構造において側鎖のアミンへのプロトン移動経路を求め、得られたエノラートとアルデヒド分子を AFIR 法によって反応させた。反応機構の初期探索は PM6

法で行い、得られた AFIR 経路を ONIOM(M06L:PM6)法により再最適化後、経路に沿った TS を得た。これらの TS は最終的に M06L 法で再最適化する。

### 【結果】

触媒とエノラートの錯体構造を探索した結果、大別して三種類の安定配座が得られた。さらに、これらの構造に対してアルデヒドを反応させた結果、C-C 結合生成に関する TS 計 36 個が得られた。これら 36 個は二種類に大別できる：①C-C 結合生成と環化が同時に進行し、協奏的に 5 員環型中間体(Fig. 2 上段)が生成する経路、②C-C 結合生成と同時にアルデヒドの酸素原子がアミン上のプロトン引き抜く Fig. 2 下段の中間体を生成する経路。どちらの中間体も、基質同士の反応面の違いによって Fig. 2 に示す 4 種類に分類できる：*trans* 体(4*S*, 5*R*), *trans* 体(4*R*, 5*S*), *cis* 体(4*S*, 5*S*), *cis* 体(4*R*, 5*R*)。それぞれのパターンの中でも、配位子や基質の配座が異なる経路が多数存在するため、合計 36 個の反応経路が得られた。

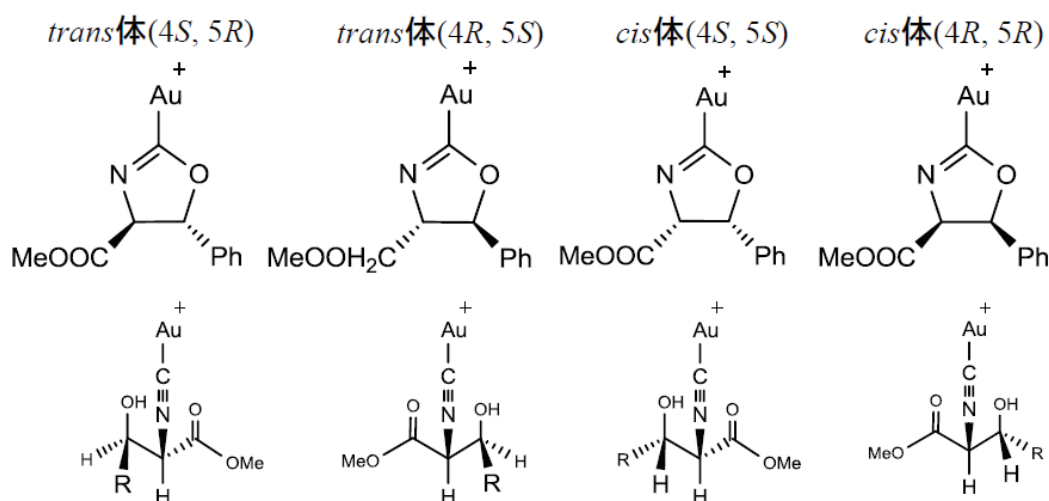


Fig. 2 AFIR 法で得られた 8 種類の間mediate

直接 5 員環が生成する①の経路では、アルデヒドの酸素原子がアミン上のプロトンと相互作用することによって TS が 50 kJ/mol 程度も安定化することが分かった。一方、②の経路では単に相互作用するだけでなく、アミン上のプロトンを引き抜いてしまう。このとき、プロトン引き抜きを伴う②の経路の方が①よりも低い TS を与えることが分かった。つまり、エネルギー的にはプロトン引き抜きを伴う②の経路の方が有利である。①の経路では、TS においてエノラートの CNC 角が湾曲しており、これが TS の不安定化の原因であると推察される。一方②の場合、C-C 結合生成後に環化の反応ステップが存在し、その反応障壁について検討を進めている。また、これら二種類それぞれについて出来得る全ての立体異性体への経路が得られており、それらを詳細に検討し、立体選択性について議論する。

### 【参考文献】

- [1] Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.  
 [2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102 (4 pages).

## 2P128

### GRRM/AFIR 法による 2-トリメチルシロキシフランを用いる vinylogous Mannich-type 反応の機構解明: 速度論的支配 vs. 熱力学的支配

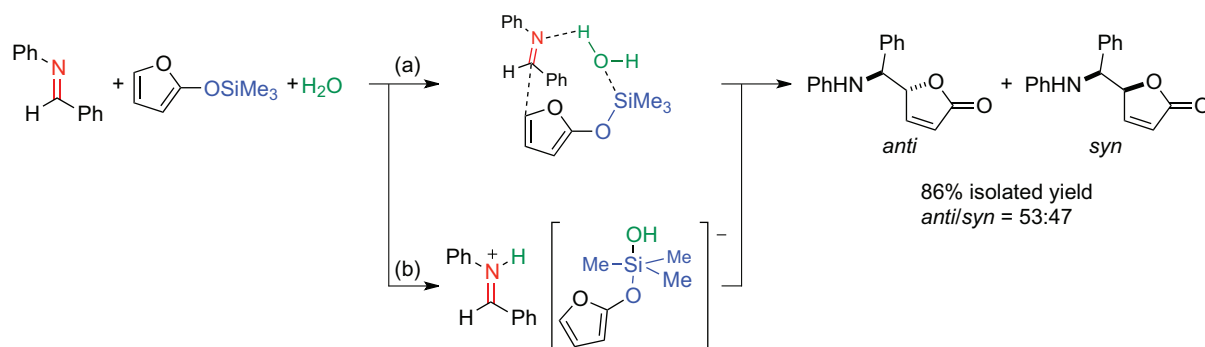
(北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>) ○植松遼平<sup>1</sup>、前田理<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup>

### GRRM/AFIR study on the mechanism of vinylogous Mannich-type reaction with 2-trimethylsiloxyfuran: kinetic control vs. thermodynamic control

(Hokkaido Univ.) ○Ryohei Uematsu, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

#### 【研究背景】

$\gamma$ -ブテノライド骨格は様々な天然物に含まれる有用なビルディングブロックである。このため、多くの有機合成化学者が本骨格の効率的な合成法を報告している。近年、Landelle らは室温中無溶媒条件で、アミン、アルデヒド、および 2-トリメチルシロキシフラン(TMSOF)を混合すると、三成分連結体が高収率で得られることを見出した。<sup>[1]</sup>



Scheme 1. 推定反応機構

本反応にはアルデヒドとアミンが脱水縮合することで生じる化学量論量の水分子の関与が必須であることが実験から明らかになった。この結果を受けて、次の二つの反応機構が推定された (Scheme 1)。すなわち、水分子が TMSOF のケイ素原子とイミンの窒素原子の双方を活性化しながら炭素-炭素結合が形成される協奏的機構(a)と、水分子が電離することでイミニウム/シリケートイオン対中間体を生じた後に、炭素-炭素結合が形成される段階的機構(b)の双方が考えられた。そこで、本研究では当研究室の前田らにより開発された反応経路自動探索法である Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法<sup>[2]</sup>を適用することで、反応機構の全容解明に成功した。

#### 【計算手法】

AFIR 法に ONIOM 法を併用して TMSOF、水、およびイミン分子間とこれらの分解物である 2-フラノール、トリメチルシラノール (TMSOH)、およびイミン分子間の近似的な反応経路(AFIR 経路)をサンプリングした。この際の計算レベルは ONIOM(B3LYP/6-31G:PM6)であり、Me 基と Ph 基には PM6 を、それ以外の反応に関与する部分には B3LYP/6-31G を選択し

た。次に、DFT 計算[M06-2X/6-31+G(d) & 6-31G(d)]で locally update plane (LUP)法<sup>[3]</sup>を実行して、得られた AFIR 経路を intrinsic reaction coordinate (IRC)に近づけた後に、DFT 計算[M06-2X/6-311+G(2d,p) & 6-31G(d)]で遷移状態構造の最適化を実行して、構造とエネルギーを決定した。

### 【結果】

我々は、生成物に至る競合する 5 つの反応経路を見出した(Figure 1)。すなわち、生成物を協奏的に与える 2 つの反応経路(path I & II)以外に、不安定中間体を経由する 3 つの多段階反応の寄与があることが分かった。併せて、本反応の律速段階が、原系が消費される初段階であることも明らかにした。

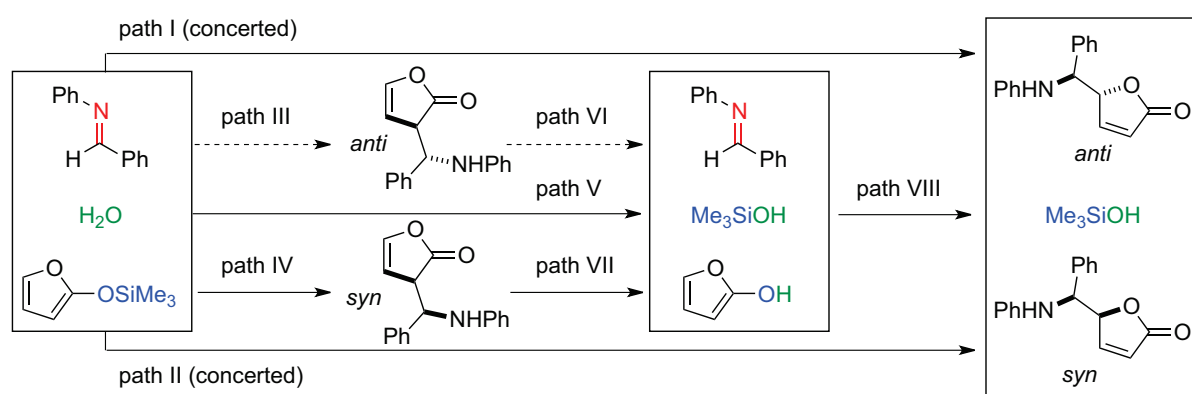


Figure 1. 主要な競合する反応経路

path III および IV で生じた熱力学的に不安定な位置異性体は、path VI および VII で律速段階よりも低いエネルギー障壁を超えて 2-フラノールとイミンを与える。また、原系から一段階で TMS 基を加水分解して、2-フラノールと TMSOH を与える path V も見出した。生じたこれらの分解物はエネルギー障壁の最も低い path VIII を経由して生成物を与える。

律速段階である初段階(path I ~ V)のエネルギー障壁のみの議論からは、これらの中で最も障壁が小さい位置異性体(*syn* 体)が主生成物になると予測されるため、実験結果を合理的に説明することができない。しかしながら、位置異性体からは path VI および VII と、それに続く path VIII を経由することで目的物に至ることが可能である。このため、熱力学的支配が本反応においては重要であり、位置異性体が生じたとしても、律速段階以降のより低エネルギー障壁な反応経路を経由して直ちに消費される。すなわち、位置異性体は短寿命の反応中間体として系中に生じた後、目的物に収束することを見出した。本結論は、目的物以外の位置異性体や分解物を系統的に探索することではじめて導くことができる。つまり、AFIR 法による探索が非常に重要かつ有力であることを示すことが出来た。

詳細なエネルギー関係や遷移状態構造等に関しては当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] G. Landelle et al., *Tetrahedron Lett.* **53**, 2414 (2012).
- [2] S. Maeda et al., *J. Chem. Phys.* **132**, 241102 (2010).
- [3] C. Choi et al., *J. Chem. Phys.* **94**, 751 (1991).



**Au<sub>n-m</sub>Ag<sub>m</sub> クラスタ (n = 7-9) による H-H 結合活性化 :****GRRM 法を用いた理論予測**

(北大理<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 京大触媒電池<sup>3</sup>) ○高木牧人<sup>1</sup>, 高敏<sup>2</sup>, 前田理<sup>2,3</sup>, 武次徹也<sup>2,3</sup>

**H-H bond activation by Au<sub>n-m</sub>Ag<sub>m</sub> clusters (n = 7-9) :****GRRM study on the reactivity**

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Makito Takagi<sup>1</sup>, Min Gao<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

**【研究背景】** 近年, 金クラスターに代表される金属クラスターの触媒活性が注目されている。合金クラスターの反応性は構成する原子の組成やその構造に依存する。そこで, 反応性を理論予測するには, 様々な平衡構造のクラスターと反応物との反応経路を網羅的に求める必要がある。このとき, これを実行するには2つの問題がある。1つ目は金属クラスターの構造が多数存在し, そのどれが触媒として有効であるかわからないことである。そのため様々な平衡構造を求める必要があるが, 従来の方法では平衡構造を網羅的に求めることは難しかった。2つ目は, 様々な構造の金属クラスターと分子との間の反応経路探索が難しいことである。遷移状態が求まればそこでの負の曲率を持つ固有ベクトルの方向へ下ることによって平衡構造を求めることは容易にできるが, 反応物の領域からどの方向に進めば遷移状態があるかを判別する方法がなかったため, 反応物の領域から遷移状態を系統的に求めることはできなかった。

これら2つの問題は, 近年開発された2種類の反応経路自動探索法<sup>[1]</sup>によって解決できる。ADDF(非調和下方歪み追跡)法は, 安定構造から別の安定構造へ向かう経路では実際のポテンシャルが調和ポテンシャルよりも低くなる(非調和下方歪み)ことに着目し, 異性化および分解経路を自動探索する方法である。この方法によって1つ目の問題を解決できる。AFIR(人工力誘起反応)法は反応物同士に距離に比例した力をかけることで, 生成物への障壁をなくし, 反応物の領域から出発して効率よく生成物とそこへの経路を求める方法である。この方法により, 2つ目の問題を解決できる。

本研究ではこれら2つを組み合わせた GRRM 戦略を用いることで, Au-Ag 合金クラスターの様々な平衡構造と水素分子の反応経路を系統的に探索し, 組成や構造がクラスターの活性にどのような影響を与えるか検討する。

**【計算手法】** 本研究では ADDF 法を用いて Au-Ag 合金クラスターの各組成の平衡構造決定を行い, 得られた平衡構造(最安定平衡構造から 20 kJ/mol 以内の構造)と水素分子の反応経路探索を行った。また, 重要な経路に関しては分子軌道を求めて反応性を検討した。

構造決定や反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を使った。エネルギーとエネルギー勾配は PBE 汎関数に基づく密度汎関数法(DFT)により計算した。計算プログラムは SIESTA を使い, 基底関数は DZP を用いた。分子軌道の計算には Gaussian09 を利用した。

**【結果】** 図1に  $n=7$  の場合について各組成での最も障壁の低い H-H 結合解離のエネルギープロフィールを示す。このとき、H-H 結合解離の自由エネルギー障壁が低い程クラスターの H-H 結合活性化能が高いと言える。これらの経路ではクラスターに水素分子が吸着した状態( $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$ )から遷移状態(TS)を経て水素分子が解離した状態( $\text{H-}[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}$ )へと至る。図1の縦軸は図2に示す各組成でのクラスターの最安定構造と水素分子が無限に離れた状態での自由エネルギーの和に対する相対エネルギー値である。また、図1の $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$ の構造を図3に示す。

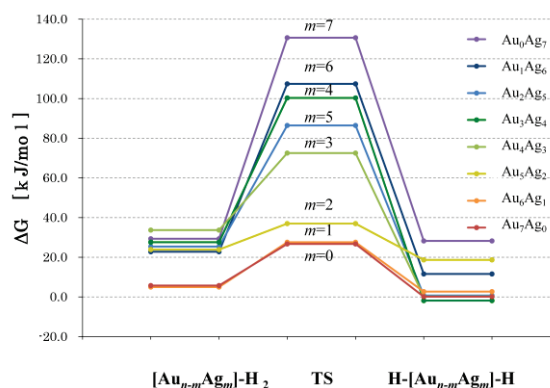


図1.  $n = 7$  の H-H 結合活性化の反応障壁

図1からわかるように  $m = 0-2$  のクラスターの障壁が低く、 $m = 0,1$  では活性化能がほぼ等しい。また、図2と図3の比較から、クラスターの最安定構造が最も高い活性を示すとは限らないことがわかる。図3から活性化能の高いクラスターは平面構造をとっている事がわかる。その他については全て立体構造であり、 $m = 7$  の障壁が最も高い。 $m = 3-6$  の場合では、 $m$  が奇数のクラスターの方が高い活性化能を持っている。また、偶数・奇数それぞれの中では金の割合が多いほど活性化能が高い。

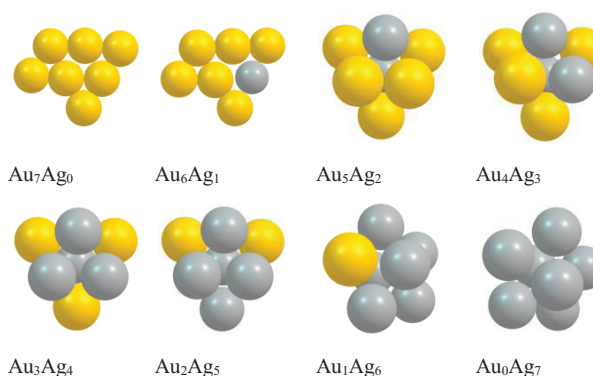


図2.  $n = 7$  の最安定クラスター構造

図3に示すように、各組成の最も低い障壁へ繋がる経路では、水素分子は金原子に吸着している。電気陰性度は  $\text{Au} > \text{Ag}$  であるので Au が電子豊富になっており、そこから電子の供与を受けて H-H 結合が活性化する経路の障壁が最も低いためと考えられる。分子軌道を見ると、図4のように平面形の $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$ については水素分子の LUMO がクラスターの SOMO と重なるように吸着している事がわかった。このことからクラスターから電子供与を受けて H-H 結合が活性化されていることが示唆される。

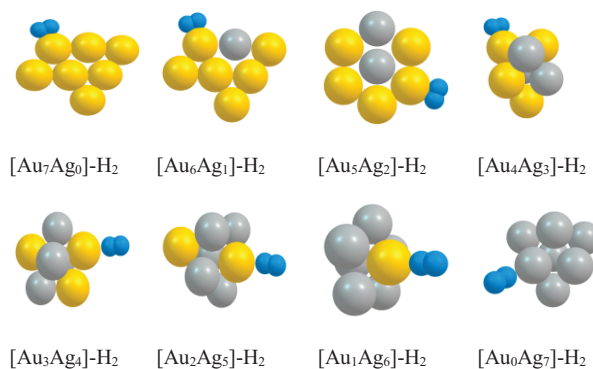


図3. 図1の $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$ の構造

$n = 8,9$  のクラスターについては当日報告する。

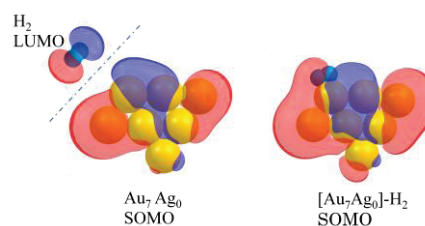


図4.  $\text{Au}_7\text{Ag}_0$  と水素分子の分子軌道

### 【参考文献】

[1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).

## 2P130

### GRRM/AFIR 法と遷移状態理論を組み合わせた触媒サイクルの速度解析 —経路競合を考慮した位置および立体選択性—

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>) ○住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

### Kinetic analysis of catalytic cycles on the basis of path searching by GRRM/AFIR and modeling by Transition State Theory

—Regio- and stereo-selectivity with considering competition of multiple pathways—

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

#### [研究背景]

これまでに様々な触媒サイクルの全貌が量子化学計算によって解明されてきた。多くの先行研究では、エネルギープロファイル上の最も高い遷移状態(TS)を律速段階と仮定し、その TS を解析することで反応の進行しやすさや選択性が議論されてきた。しかし、ターンオーバー頻度(TOF)や位置および立体異性体の生成比など、実験値と比較し得る量を議論する際には、エネルギープロファイルを議論するだけでは不十分である。例えば次式で表される TOF では、 $v$ の表式にサイクル中の全ての中間体と TS の自由エネルギーと濃度が含まれ、これら全てが TOF の計算値に効いてくる。

$$\text{TOF} = \frac{v}{[\text{catalyst}]} \quad (v: \text{product の生成速度、} [\text{catalyst}]: \text{触媒濃度})$$

実際に、最も高い TS のみが TOF の計算値を支配するわけではないことがいくつかの系において報告されている[1]。さらに、反応の本筋とは関係ない(触媒サイクル中に露わに現れない)中間体がサイクル効率を落とす事例も報告されており[2]、注意が必要である。

TOF や異性体の生成比などを見積もるには、①関与し得る全ての中間体と TS を探索し、②それらを用いた速度解析によって反応物、全ての中間体、生成物、および、全ての副生成物の濃度の時間発展をシミュレーションする必要がある。これまで、複雑な触媒サイクルでは①を系統的に行うことが困難であったが、近年、当研究室の前田らにより開発された GRRM プログラムによりこれが可能となった。そこで本研究では、GRRM/AFIR 法[3]による反応経路系統探索で副生成物への経路やサイクルに露わに現れない中間体を含む触媒サイクルの全貌を構築し、さらに遷移状態理論に従った速度解析によって TOF や位置および立体異性体など副生成物を含めた全生成物の生成比を予測するプログラムを開発した。

#### [計算手法]

単純かつ分岐が多い触媒サイクルの例として、図 1 のオレフィンメタセシス反応を選んだ。オレフィンとしてプロペンを、触媒として  $\text{CH}_2$  カルベンを有する図 2 の Ru 触媒を用いた。中間体および TS は GRRM/AFIR 法で探索した。また、反応物が配位または解離する無障壁の経路に対しては変分型遷移状態(VTS)を求めた。得られた全ての TS および VTS でカノニカル速度定数を求め、一連の速度式を 4 次の Runge-Kutta 法により解析した。

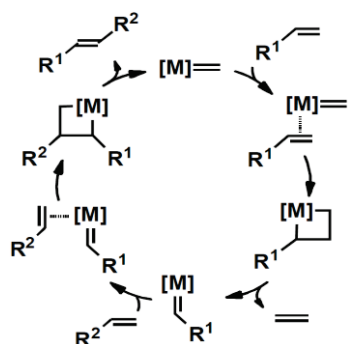


図 1. オレフィンメタセシスの触媒サイクル

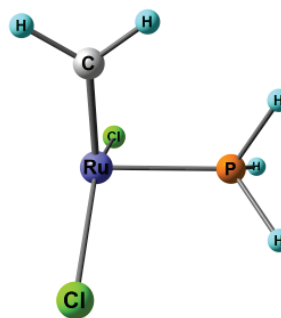


図 2. 触媒として用いた Ru 錯体

### [計算例]

図 3 にプロペンが VTS を経て触媒に配位し、TS を経てメタラサイクルと呼ばれる 4 員環構造を形成し、さらに TS を経てプロペンまたはエチレンを生成する反応経路に沿ったエネルギープロファイルを示す。図 3 は、図 1 の触媒サイクルの半周分に相当する。エチレンが解離した後の錯体は  $C(H)CH_3$  カルベンを有し、さらにプロペンと反応することによって  $C(CH_3)_2$  カルベンを持つ錯体へと変化し得る。また、プロペン同士のメタセシスでは、エチレンとブテンが生成し、さらに、ブテンとプロペン、ブテンとブテンなど、様々なメタセシス反応が進行し得る。当日は、全てのメタセシス反応経路を考慮した速度解析を行い、TOF および生成物と副生成物の生成比を算出する。さらに、TOF や生成比の予測だけでなく、これらを支配する中間体や遷移状態を数値的に特定する機能も実装する。

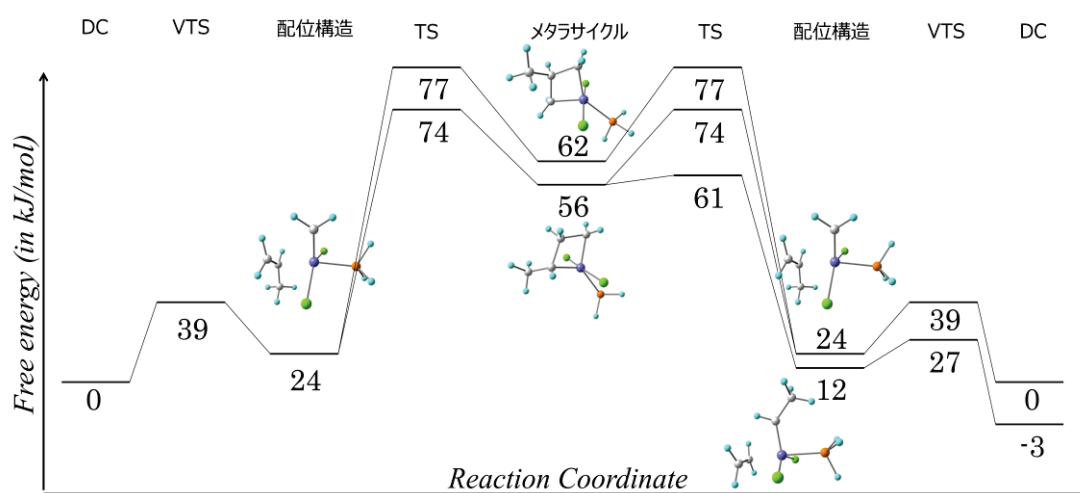


図 3. B3LYP 法による Ru 触媒(図 2)を用いたプロペンのメタセシス反応経路

- [1] S. Kozuch and J. M. L. Martin, Chem. Phys. Chem. **12**, 1413 (2011).
- [2] A. Uhe, S. Kozuch and S. Shaik, J. Comput. Chem. **32**, 978 (2010).
- [3] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 3683 (2013).



## GRRM によるパラジウム含有固定化イオン液体触媒の

## カルボニレーション反応の機構解明

(東大院新領域\*・Institute of Chemical Technology\*\*) ○佐々木岳彦\*・Khedkar Mayur V. \*\*・B.M.Bhanage\*\*

GRRM study for mechanism of carbonylation reactions catalyzed by Pd ion-containing immobilized ionic liquid catalyst

(University of Tokyo, Institute of Chemical Technology) Takehiko Sasaki\*・Khedkar Mayur V. \*\*・B.M.Bhanage\*\*

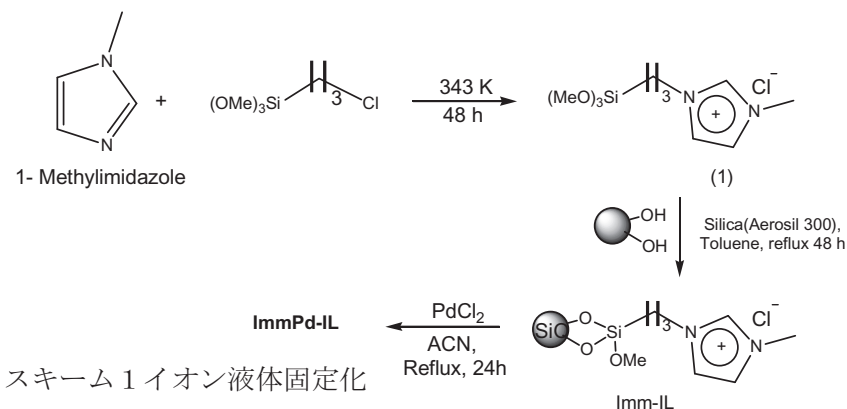
[序] シリカ担体の水酸基に、1-メチルー3-トリメトキシシリルプロピルイミダゾリウムクロリドを反応させることで、固定化イオン液体触媒を調製することができる。[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>アニオンを導入した場合に、ヨウ化アレンと一酸化炭素、アルコール(またはフェノール、アミン)を反応物としたカルボニレーション反応が高効率で進行することが見出された。様々な芳香族エステル化合物、アミド化合物を導く触媒反応として利用可能である。この有効な触媒反応の機構を解明するために、Gaussian09 と GRRM を用いて計算化学的検討を行った。

[計算方法] 構造最適化と反応経路探索には、GRRM<sup>1)</sup> と Gaussian09 を用いた。Pd と I の基底関数としては、LANL2DZ、H,C,N,O については、6-311G を用いた。また、密度汎関数として、PBE1PBE を用いた。

## [結果と考察]

実験結果として見出されていることをはじめに記述する。我々は、イオン液体の性質を利用して固体触媒を設計する、という観点から、イミダゾリウムカチオンを含むイオン液体分子を担体表面に固定化し、カウンターアニオンとして、金属塩化物イオンを導入し、キャラクタリゼーション、有機合成反応触媒としての応用を行っている<sup>2,3)</sup>。

スキーム 1 に固定化の手順を示す。様々な遷移金属イオンが容易に導入でき、再使用



可能な触媒系が得られることが利点である。今回は、[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>を導入した触媒 ImmPd\_IL を用いて、カルボニレーション反応への適用を行った。

アルコールが反応物の場合に、ヨードベンゼ

ン、一酸化炭素、メタノール、（またはエタノール）の場合の反応は、収率 94-95% で対応する生成物が得られた。更に、ヨードベンゼンの誘導体やアルコールの構造を変えた場合にも、70%以上の収率で生成物が得られることが分かった。各生成物の構造は、NMR 測定により同定している。

触媒を回収して、繰り返し使用した場合も、4回再使用しても、収率は、89%と高い値を示し、本触媒が高活性を維持していることがわかる。アルコールの代わりに、様々な

フェノール誘導体を反応物として使用した場合も、70%以上の収率で対応する生成物が得られており、反応性の高さを示している。

アミン類を反応物とした場合に、1級アミン、または2級アミンを使用した場合、反応が良好に進行した。芳香族アミンだけでなく、脂肪族アミンも80%以上の収率で反応している。なお、ヨードアレンにニトロ基などの電子吸引性の置換基が結合した場合には収率が下がる傾向が認められた。XPS 測定を行ったところ、Pd 種が、反応によって、還元を受けて、0価のメタリックな Pd 種に変化していることが見出された。

反応機構の計算に当たっては、まず、 $[PdCl_4]^{2-}$ の吸着に関して検討を行った。X線結晶解析の結果からも、このアニオンは平面4配位をしていることがわかっている。このアニオンの状態に関しては、COについても、アミンについても吸着ができないことが分かった。従って、反応過程としてはまず Cl がカルボニル配位子に置換されること、更にもうひとつの Cl がヨードベンゼンに置換されることを仮定してその構造の最適化を行った。この構造を図1に示す。この中間体の C-I 結合が切断して、Pd-I 結合はそのまま保存されて、カルボニル配位子とフェニル基の結合が生成する中間体を経て、更にアルコールと反応することで生成物が生成すると同時に Pd から脱離し、Pd-H 結合が残る、という反応経路について、現在検討を行っている。

本研究は、JSPS-DST 二国間交流事業（共同研究）から支援を受けた。

[参考文献]

- 1) S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 404, 95 (2005).
- 2) T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* 2506-2508 (2005).
- 3) T. Sasaki, M. Tada, C. Zhong, T. Kume, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **279**, 200-209 (2008).

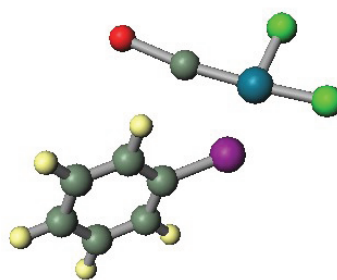
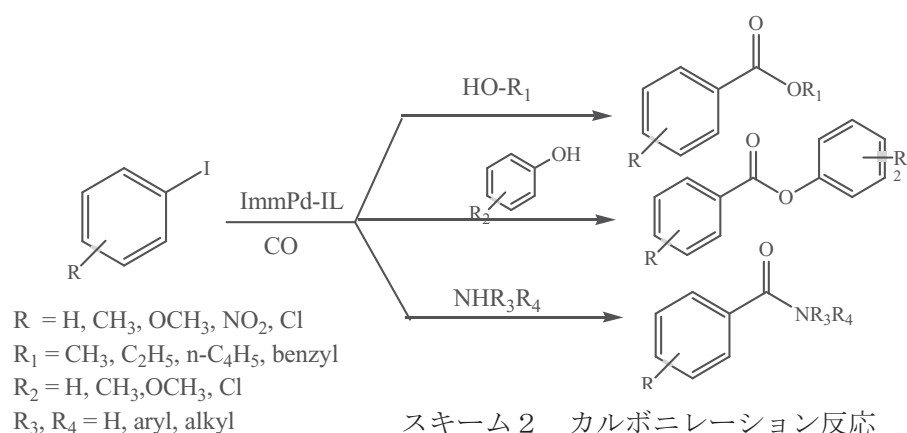


図1 CO とヨードベンゼンが Cl と置換した中間体

## 2P132 レプリカ交換 MD 及び *Ab initio* フラグメント MO 計算を用いた アミロイドβ二量体の水中での安定配座探索

(豊橋技術科学大学大学院<sup>1</sup>、村田製作所<sup>2</sup>)

岡本晃澄<sup>1</sup>、矢野篤志<sup>1</sup>、野村和哉<sup>1</sup>、檜貝信一<sup>2</sup>、栗田典之<sup>1</sup>

### Replica exchange MD and *ab initio* fragment MO calculations for global searching stable conformations of amyloid-β dimer in water

(Toyohashi University of Technology<sup>1</sup>, Murata Manufacturing Co., Ltd.<sup>2</sup>)

Akisumi Okamoto<sup>1</sup>, Atsushi Yano<sup>1</sup>, Kazuya Nomura<sup>1</sup>, Shin'ichi Higai<sup>2</sup> and Noriyuki Kurita<sup>1</sup>

#### 【はじめに】

アルツハイマー病は、認知症の中で最も多い症状であり、現在、世界中で患者数が激増し、その治療法及び治療薬の開発は緊急の研究課題となっている。この発症には、脳内でのアミロイドβタンパク質(Aβ)の凝集が関係している。実験[1-3]により、42個のアミノ酸から構成されるAβ(Aβ(1-42))が溶液中で安定な二量体を形成することが示されたが、二量体のような小さな凝集体の形成は凝集の早い段階で瞬時に起こるため、実験手法のみを用いた高分解能の構造決定は困難である[4-6]。そのため、古典分子動力学(MD)法を用いた分子シミュレーションが、様々なAβ凝集体モデルに対して実行され、凝集体の構造に関する重要な情報を得ている。

本研究では、レプリカ交換 MD(REMD)法を用い、Aβ(1-42)二量体の水中での安定配座を広範囲に探索し、*ab initio* フラグメント分子軌道(FMO)計算を用い、最安定配座を決定した。さらに、FMO計算の結果を基に、Aβ(1-42)に含まれるどのアミノ酸が二量体の形成に重要であるかを解明した。この結果は、Aβ凝集機構の初期段階の解明に、有用な情報になると考える。

#### 【計算手法】

本研究では、Aβ(1-42)二量体の初期構造として、Aβ(9-40)線維の実験構造(PDB ID: 2LMN, 2LMO)を採用した。これらの構造を基に、C末端の Ile41 及び Ala42 を付加した Aβ(9-42)二量体構造を16個作成し、REMD 及び *ab initio* FMO 計算を用い、その中での最安定構造を決定した。その最安定構造を基に、N末端の残基を補完して Aβ(1-42)二量体構造を作成し、その構造を REMD 計算の初期構造とした。

次に、上記で作成した二量体構造の周囲に 16,115 個の水和水を付加して水和し、そのレプリカを 270.0–363.8 K の温度範囲で 52 個作成し、50 ns の REMD 計算を行った。その計算から得られた 289.6–310.7 K の MD トrajекトリーから、それぞれ最小のポテンシャルエネルギーを持つ安定配座をサンプリングし、13 個の代表構造を得た。これらの代表構造を分子力学(MM)法により最適化し、Aβ(1-42)二量体の水中での安定構造を決定した。REMD 及び MM 計算では、古典分子力場 FF99SB 及び TIP4P-Ew 水分子モデルを用いた。最後に、最適化した水和構造に対し、MP2/6-31G法を用いた *ab initio* FMO 計算により、エネルギーを解析し、その値を基に、最安定な二量体構造を決定した。その際、Aβ(1-42)二量体の周囲 6 Å 程度に存在する水和水を顕に考慮することにより、水和水が二量体の安定性に与える影響を明らかにした。さらに、FMO 計算の結果から、Aβ(1-42)に含まれるどのアミノ酸が二量体の形成に重要であるかを明らかにした。

## 【計算結果と考察】

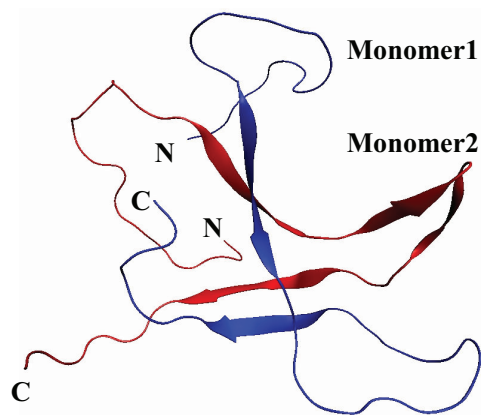
289.6–310.7 KのMD trajectoriesからサンプリングした13個のA $\beta$ (1-42)二量体の代表構造を、MM法を用いて最適化し、それらのTotal energyを*ab initio* FMO法により計算した結果をTable 1に示す。307.1 KのMD trajectoriesの代表構造(Figure 1)が最安定となり、その他の構造よりも少なくとも145 kcal/mol程度安定であることが分かった。この構造が最安定となる要因を明らかにするため、水和したA $\beta$ (1-42)二量体構造を、二量体及び水和水のみの系に分け、水和構造と同様にエネルギーを求めた。その結果、水和したA $\beta$ (1-42)二量体構造の安定性は、A $\beta$ 二量体自体の安定性よりも、その周囲に存在する水和水同士の凝集による安定性に、より強く影響されることが明らかとなった。この結果は、A $\beta$ (1-42)単量体の水和構造に対する計算結果[7]と同様である。

Figure 1に示すように、最安定構造は単量体間で2つの $\beta$ -sheet構造を形成している。それらの $\beta$ -sheet構造は、それぞれの単量体のLys16-Phe19の領域、及びMonomer1のIle32-Met35の領域とMonomer2のIle31-Met35の領域で形成されており、後者の $\beta$ -sheetはジッパー様構造を有している。また、Monomer2の分子内では、Glu22-Asn27の領域で $\beta$ ヘアピン構造を形成している。さらに、13個の最適化構造の2次構造の特徴として、Val24-Gly29の領域にバンドやターン構造を有していることが挙げられる。実験[8, 9]では、この領域はバンド或いはターン構造を形成することが示されており、本研究の結果は実験と定性的に比較できると考える。

また、A $\beta$ (1-42)の二量体構造の形成に重要なアミノ酸を明らかにするため、A $\beta$ に含まれるアミノ酸同士の相互作用エネルギーを解析した。その結果の詳細は、当日のポスターにて発表する。

**Table 1 Total energies (T.E.) for the solvated A $\beta$ (1-42) dimer obtained by *ab initio* FMO method**

Temperature (K)	T.E. (kcal/mol)	$\Delta$ T.E.
289.6	-74792906.1	503.2
291.3	-74793195.3	214.0
293.0	-74793263.4	145.9
294.7	-74792968.3	441.0
296.5	-74792734.0	675.3
298.2	-74792499.7	909.6
300.0	-74793098.4	310.9
301.7	-74793060.9	348.5
303.5	-74792819.0	590.3
305.3	-74792820.3	589.0
307.1	-74793409.3	0.0
308.9	-74793104.4	304.9
310.7	-74793236.1	173.2



**Figure 1 Most stable structure for the solvated A $\beta$ (1-42) dimer sampled from the 307.1 K trajectory (solvating water molecules are not shown; Monomer1 is blue, while Monomer2 is red)**

## 【参考文献】

- [1] Soreghan, B., *et al. J. Biol. Chem.* 269 (1994) 28551-28554.
- [2] Garzon-Rodriguez, W., *et al. J. Biol. Chem.* 272 (1997) 21037-21044.
- [3] Garzon-Rodriguez, W., *et al. J. Biol. Chem.* 275 (2000) 22645-22649.
- [4] Riek, R., *et al. Eur. J. Biochem.* 268 (2001) 5930-5936.
- [5] Zhang, S., *et al., J. Struct. Biol.* 130 (2000) 130-141.
- [6] Hou, L., *et al. J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1992-2005.
- [7] Okamoto, A., *et al. Chem. Phys. Lett.* 577 (2013) 131-137.
- [8] Petkova, A.T., *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99 (2002) 16742-16747.
- [9] Paravastu, A. K., *et al. Biophys. J.* 90 (2006) 4618-4629.



## 2P133 アミロイドβタンパク質のC末端残基が二量体形成に与える影響： 古典MD及び*Ab initio*フラグメントMO法を用いた解析

(豊橋技術科学大学大学院<sup>1</sup>、村田製作所<sup>2</sup>)  
矢野篤志<sup>1</sup>、岡本晃澄<sup>1</sup>、野村和哉<sup>1</sup>、檜貝信一<sup>2</sup>、栗田典之<sup>1</sup>

### The effect of C-terminal residue of amyloid-β on its dimer formation: classical MD and *ab initio* fragment MO calculations

(Toyohashi University of Technology<sup>1</sup>, Murata Manufacturing Co., Ltd.<sup>2</sup>)  
A. Yano<sup>1</sup>, A. Okamoto<sup>1</sup>, K. Nomura<sup>1</sup>, S. Higai<sup>2</sup> and N. Kurita<sup>1</sup>

#### 【はじめに】

アルツハイマー病 (AD) は、認知症の中で最も多い症状であり、その発症には、アミロイドβタンパク質 (Aβ) の凝集が深く関係している。Aβは、アミロイド前駆体タンパク質が、タンパク質分解酵素であるβ及びγセクレターゼによって切断される事により生成される。Aβの凝集性と毒性は、AβのC末端のアミノ酸残基数によって変化する事が知られている。これまで、42個のアミノ酸から成るAβ(1-42)が、凝集性と毒性が高く、Aβ凝集体の主成分であるとされてきたが、43個のアミノ酸から成るAβ(1-43)が、Aβ(1-40)やAβ(1-42)などの他のAβより強い凝集性と毒性を示す事が、最近の実験で報告されている[1,2]。しかし、これらのサイズが異なるAβの凝集機構の相違、及びC末端のThr43が凝集性にどのような影響を及ぼすかは未解明である。

本研究では、Aβ(1-42)とAβ(1-43)の凝集性の相違を明らかにする目的で、Aβ(1-42)二量体、この片方のAβ(1-42)のC末端に43番目のアミノ酸Thr43を付加した二量体、及び両方のAβ(1-42)のC末端にThr43を付加したAβ(1-43)二量体の構造を作成し、レプリカ交換分子動力学(REMD)法を用いて、各二量体構造の水中での安定配座を広範囲に探索した。さらに、フラグメント分子軌道(FMO)計算を用い、各安定配座のエネルギーを高精度に計算し、最安定な配座を決定した。また、FMO計算の結果を基に、Aβ単量体間の相互作用を解析し、C末端のアミノ酸Thr43の付加が、Aβ二量体の凝集性にどのような影響を与えるかを明らかにした。この結果は、様々なサイズのAβに対する凝集機構の初期段階の解明に、有益な知見を与えるものである。

#### 【計算手法】

本研究では、二量体の初期構造として、Aβ(9-40)線維の実験構造(PDB ID: 2LMN, 2LMO)を採用した。これらの構造のC末端にIle41及びAla42を付加し、Aβ(9-42)二量体構造を16個作成し、水中でのREMD及び*ab initio* FMO計算を実行し、その中の最安定な構造を決定した。その最安定構造を基に、N末端側の1から8番目の残基を補完し、Aβ(1-42)二量体の初期構造を作成した。更に、Aβ(1-42)二量体構造に対し、Thr43を片方のAβのC末端のみに付加した構造、及びThr43を両方のAβのC末端に付加したAβ(1-43)二量体の構造を作成し、それらの構造の約2倍の大きさのボックスを設定し、そのボックス内に水和水を付加し、REMD計算の初期構造とした。

REMD計算では、270.0から363.8 Kの温度範囲で52個のレプリカを作成し、10 nsのREMD計算を行った。その計算から得られた289.6から310.7 Kの温度のレプリカに対する各MDトラジェクトリから、ポテンシャルエネルギーが最低の構造をサンプリングし、13個の代表構造を得た。これらの代表構造を分子力学(MM)法により最適化し、各構造の水中での安定構造を決定した。REMD及びMM計算では、古典分子力場FF99SB及びTIP4P-Ew水分子モデルを用いた。最後に、最適化した水和水構造に対し、MP2/6-31G法を用いた*ab initio* FMO計算により、エネルギーを高精



度に解析し、その値を基に、最安定な二量体構造を決定した。そして、FMO 計算の結果から、A $\beta$ (1-42)、A $\beta$ (1-43)に含まれるどのアミノ酸が二量体の形成に重要であるか、A $\beta$ (1-42)の C 末端へのアミノ酸付加が A $\beta$ の凝集性にどのような影響を与えるかを明らかにした。

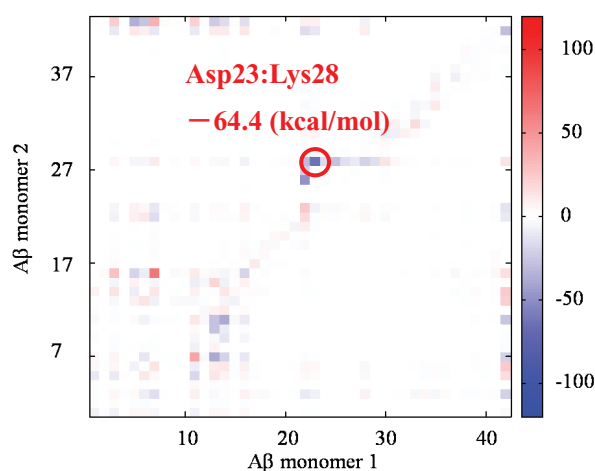
### 【計算結果と考察】

289.6–310.7 K の MD トrajекトリからサンプリングした 13 個の A $\beta$ (1-43)二量体の代表構造を、MM 法を用いて最適化し、それらの Total energy ( $E_T$ )を *ab initio* FMO 法により計算した。FMO 計算により得た各構造の  $E_T$  を利用し、単量体間の Binding energy ( $E_B$ )算出した。A $\beta$ (1-42)二量体及び A $\beta$ (1-43)二量体の各最適化構造の中で、 $E_B$  が最大である構造に対し、 $E_B$  の値を比較した結果を Table 1 に示す。A $\beta$ (1-43)二量体の方が A $\beta$ (1-42)二量体より  $E_B$  が 164.8 kcal/mol 大きくなる。従って、今回の FMO 計算により、A $\beta$ (1-43)二量体の方が A $\beta$ (1-42)二量体よりも A $\beta$ 間の結合が強くなることを示すことができた。この結果は実験[1, 2]と定性的に一致している。

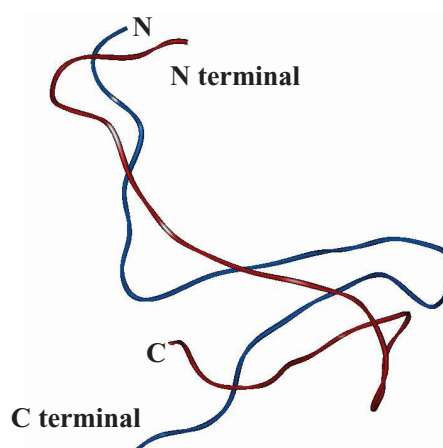
また、C 末端へのアミノ酸付加が A $\beta$ 間の結合に与える影響を調べるため、A $\beta$ (1-42)二量体と A $\beta$ (1-43)二量体に対し、A $\beta$ の各アミノ酸間の相互作用エネルギーを比較した。Figure 1 に示すように、A $\beta$ (1-43)二量体において、A $\beta$ (1-42)二量体より引力相互作用が最も強くなった部位は、荷電アミノ酸の同士の Asp23 と Lys28 間の相互作用であり、64.4 kcal/mol、引力相互作用が強くなる。また、C 末端 Thr43 も単量体間の相互作用の強化に寄与しており、Thr43 ともう一方の A $\beta$ (1-43)の Arg5 間に、36.9 kcal/mol の引力相互作用が生じる。C 末端へのアミノ酸付加により、これらのアミノ酸間の相互作用が変化し、A $\beta$ 二量体間の結合が強まることが、今回の計算で明らかになった。

**Table 1 Total energies ( $E_T$ ) and binding energies ( $E_B$ ) for the solvated A $\beta$ (1-42) dimer and A $\beta$ (1-43) dimer obtained by *ab initio* FMO method**

Structure	$E_T$ (kcal/mol)				$E_B$ (kcal/mol)	$\Delta E_B$
	Solvated A $\beta$ dimer	Solvated A $\beta$ monomer 1	Solvated A $\beta$ monomer 2	1,151 water molecule		
A $\beta$ (1-42) dimer	-74792906.1	-64889743.8	-64889573.4	-54986728.1	317.0	-164.8
A $\beta$ (1-43) dimer	-75245142.6	-65115961.2	-65115681.0	-54986981.4	481.8	0.0



**Figure 1 Interaction energies (kcal/mol) between amino acid residues for A $\beta$ (1-43) dimer compared with those for A $\beta$ (1-42) dimer**



**Figure 2 Structure of A $\beta$ (1-43) dimer with the largest binding energy**

【参考文献】 [1] T. Saito *et al.*, *Nature*, 14 (2011)1023. [2] A. Sandebring *et al.*, *PloS one*, 8.2(2013) e55847.

## 2P134 第一原理分子シミュレーションによる多孔性金属錯体の特性解析

(豊橋技術科学大学大学院<sup>1</sup>、村田製作所<sup>2</sup>)

○杉本拓也<sup>1</sup>、岡本晃澄<sup>1</sup>、矢野篤志<sup>1</sup>、檜貝信一<sup>2</sup>、若岡拓生<sup>2</sup>、栗田典之<sup>1</sup>

### *Ab initio* molecular simulations for porous coordination polymers

(Toyohashi University of Technology<sup>1</sup>, Murata Manufacturing Co., Ltd.<sup>2</sup>)

○T. Sugimoto<sup>1</sup>, A. Okamoto<sup>1</sup>, A. Yano<sup>1</sup>, S. Higai<sup>2</sup>, T. Wakaoka<sup>2</sup> and N. Kurita<sup>1</sup>

#### 【はじめに】

近年、新規な多孔質材料として、多孔性金属錯体 (porous coordination polymers: PCP) が大いに注目されている[1]。その PCP は、金属イオンに有機配位子が結合した錯体構造を基本とした巨大な周期構造を形成しており、金属イオンと有機配位子との組み合わせを変えることにより、様々なサイズの細孔を持つ PCP を合成することが出来る。

本研究では、PCP 中の金属イオン-有機配位子間の結合状態の制御を目指し、Al を含む PCP である MIL-101-NH<sub>2</sub> について、これを構成する最小単位のクラスターの構造安定性を、密度汎関数理論 (density functional theory: DFT) に基づく第一原理分子シミュレーションを用いて、詳細に解析した。更に、フラグメント分子軌道 (fragment molecular orbital: FMO) 計算により、クラスターの安定化に、どのような相互作用が重要であるかを調べた。

#### 【計算手法】

Al を含む MIL-101-NH<sub>2</sub> は実験で合成されているが、それを構成する有機配位子である 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate (BDC-NH<sub>2</sub>) 中の NH<sub>2</sub> 基の位置は特定されていない。そこで、まず、NH<sub>2</sub> を含まない BDC から成るクラスターの安定構造を求め、BDC 中の様々な位置に NH<sub>2</sub> を置換した。そして、これらのクラスターの構造を最適化し、全エネルギー (Total energy:  $E_T$ ) を比較することにより、最安定な置換位置を決定した。さらに、NH<sub>2</sub> の有無による Al と配位子間の相互作用の変化を解析した。NH<sub>2</sub> の置換位置として、全ての NH<sub>2</sub> を中心の Al 側に配置した構造 (BDC-NH<sub>2</sub>-near)、中心から離れた位置に配置した構造 (BDC-NH<sub>2</sub>-far)、偏りなく均等に配置した構造 (BDC-NH<sub>2</sub>-even) の 3 種類を考慮し、置換位置の変化による MIL-101-NH<sub>2</sub> の構造変化を調べた。また、クラスター周囲のプロトン (H<sup>+</sup>) 濃度の変化による、クラスターの構造変化を明らかにするため、有機配位子の Al 側の COO<sup>-</sup> 部位に H<sup>+</sup> を付加し、DFT 計算を用い安定構造を求めた。構造最適化計算の際、クラスターの周囲の溶媒の影響は、連続溶媒近似を用いて考慮した。溶媒として、ジメチルホルムアミド (DMF) と水を考え、Al を含む MIL-101-NH<sub>2</sub> の構造安定性への溶媒の効果を検討した。

次に、MIL-101-NH<sub>2</sub> の NH<sub>2</sub> 置換位置、及びプロトン付加により、クラスターの相対的な安定性が変化する原因を明らかにするため、FMO 計算を用い、MIL-101-NH<sub>2</sub> 中の各構成分子間の相互作用エネルギーを求め、どの部分間の相互作用がクラスターの安定化に重要であるかを解析した。

#### 【計算結果と考察】

真空中で最適化した 3 種類のクラスターの安定構造を Figure 1 に、真空中及び連続溶媒を用いて最適化した各構造の  $E_T$  を Table 1 に示す。Figure 1 の各構造を比較すると、どの構造にも大きな違いはなく、MIL-101-NH<sub>2</sub> の安定構造は、NH<sub>2</sub> の置換位置には殆ど依存しないことが分かった。

また、Table 1 に示すように、プロトン付加前のクラスターでは、3種類の構造のエネルギー差が、最大でも 2.5 kcal/mol であり、NH<sub>2</sub> の置換位置を変えても安定性は大きくは変化しない。但し、真空中と溶媒中で、3種類の構造の相対的安定性は変化する。

次に、クラスター周囲のプロトン濃度の増加により、有機配位子の COO<sup>-</sup> 部位に H<sup>+</sup> が付加した構造 (pro-BDC 及び pro-BDC-NH<sub>2</sub>) を DFT 計算で最適化し、E<sub>T</sub> を計算した結果を Table 1 に示す。プロトン付加前の BDC-NH<sub>2</sub> に対する結果と比較すると、各構造の E<sub>T</sub> は大きく異なり、中心部の Al から離れた位置で NH<sub>2</sub> 置換を行なった構造が、真空中、溶媒中のいずれでも、最安定となる。以上の様に、有機配位子へのプロトン付加により、BDC-NH<sub>2</sub> の安定構造は大きく影響されることが、初めて明らかになった。

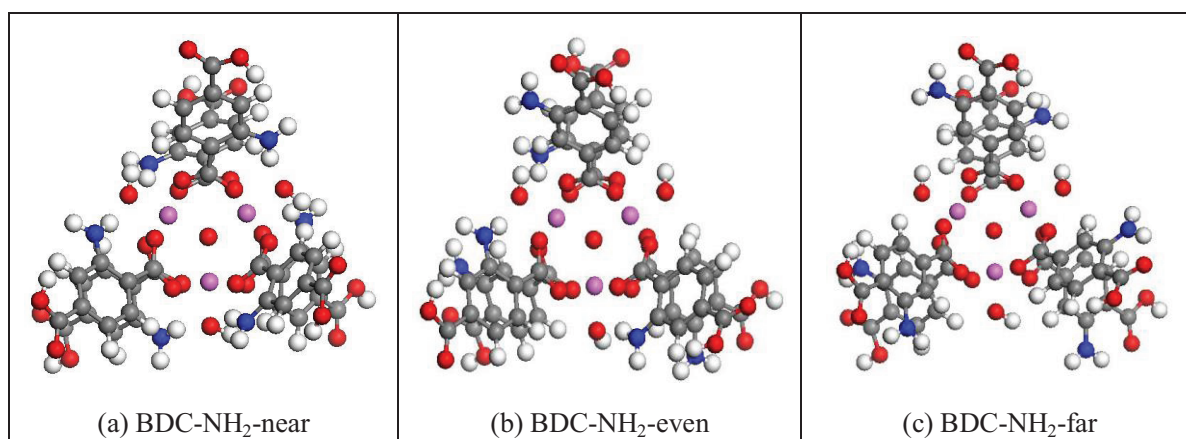


Figure 1 Structures of clusters composed of BDC-NH<sub>2</sub> and Al in vacuum optimized by DFT calculations

Table 1 Total energies (E<sub>T</sub>) for clusters in vacuum, water and DMF

Cluster	vacuum		water		DMF	
	E <sub>T</sub> (kcal/mol)	ΔE <sub>T</sub>	E <sub>T</sub>	ΔE <sub>T</sub>	E <sub>T</sub>	ΔE <sub>T</sub>
BDC	-2940099.8	—	-2940161.3	—	-2940159.7	—
BDC-NH <sub>2</sub> -near	-3148675.5	0.0	-3148747.9	2.5	-3148746.2	2.2
BDC-NH <sub>2</sub> -even	-3148673.3	2.2	-3148749.1	1.2	-3148747.2	1.1
BDC-NH <sub>2</sub> -far	-3148673.1	2.3	-3148750.3	0.0	-3148748.4	0.0
pro-BDC	-2940754.6	—	-2941612.6	—	-2941592.8	—
pro-BDC-NH <sub>2</sub> -near	-3149361.4	44.4	-3150227.9	13.2	-3150207.7	14.6
pro-BDC-NH <sub>2</sub> -even	-3149381.6	24.2	-3150233.7	7.3	-3150214.6	7.7
pro-BDC-NH <sub>2</sub> -far	-3149405.8	0.0	-3150241.0	0.0	-3150222.3	0.0

#### 【参考文献】

[1] for example, Jeong Yong L. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 38, 1450 (2009).

## Cu 原子をドーブしたアルミニウムアニオンクラスターの 幾何構造と $s-d$ 混成形成に関する理論研究

(千葉工大院・工) ○石橋 千晶, 尾上 薫, 松澤 秀則

### Theoretical Study on the Geometric and the Formation of $s-d$ Hybridization of Aluminum Cluster Doped Copper Atom

(Chiba Institute of Technology) ○Chiaki Ishibashi, Kaoru Onoe, Hidenori Matsuzawa

【序】二成分合金クラスターは単一成分クラスターには見られない物性を示すことから、新規触媒などへの応用が期待されており、その構造や電子状態に関する研究が、実験および理論の両面から盛んに行われ、これまで当研究室でも、アルカリ金属をドーブした  $Al_n^-$  クラスターの幾何構造と電子状態の関係を理論的に検討してきた。今回は、遷移金属である Cu をドーブした  $Al_n^-$  クラスターに注目し、クラスターの幾何構造や電子状態に対する Cu 原子の影響を調べた。クラスターとしては  $CuAl_n^-$  ( $n=2-13$ ) を選び、それらの幾何構造を密度汎関数法により求め、さらに、その構造における部分状態密度(partial density of states: PDOS)を解析した。Khanna らの理論研究によれば、 $CuAl_{13}$  では主に Al の  $3s$  と  $3p$  成分からなる軌道に、Cu の  $4s$  と  $3d$  軌道が含まれる<sup>1)</sup>。しかし、クラスターの幾何構造や電子状態に対する Cu 原子の影響を報告した例はほとんどない。そこで本討論会では、主に  $CuAl_n^-$  ( $n=11-13$ ) クラスターの PDOS の結果から、その幾何構造と電子状態に対する Cu 原子の影響を定量的に評価したので報告する。

【計算方法】  $CuAl_n^-$  ( $n=11-13$ ) クラスターの安定構造を B3LYP 法、基底関数は 6-311+G\*を用いて探索した。そして、 $s-d$  混成の詳細な情報を得るためにこの構造での PDOS 解析を行った。計算プログラムは Gaussian 09 を、PDOS 計算では GaussSum を用いた。

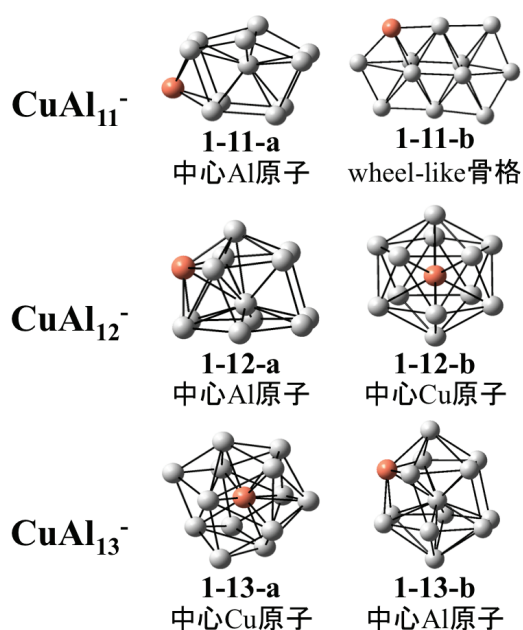


図 1.  $CuAl_n^-$  ( $n=11-13$ ) クラスターの幾何構造

【結果及び考察】  $CuAl_n^-$  ( $n=2-13$ ) のそれぞれの異性体を含めて安定構造を求めた。 $n=8$  までは中心原子のない構造、 $n=9, 10$  では wheel-like 構造を形成していたが、 $n=11-13$  では icosahedral 構造が基本骨格になる。図 1 に  $n=11-13$  の最安定構造(a)および準安定構造(b)をそれぞれ示す。 $n=11$  の最安定構造 (1-11-a) では、Al が中心に存在する icosahedral 構造の外側に Cu 原子が位置する。また、準安定な 1-11-b では、Cu を含めた wheel-like 構造をとる。 $n=12$  では、最安定な 1-12-a で、Al が中心に位置する崩れた icosahedral 構造となる。一方、準安定構造 (1-12-b) は、Cu が中心に位置し、対称性が高い。 $n=13$  では、Cu がクラスターの中心に存在する (1-13-a) 方が、Al がクラスターの中心に存在する (1-13-b) よりも安定になった。



次に wheel-like 構造 (1-11-b)、Al を中心にもつ icosahedral 構造 (1-12-a)、Cu を中心にもつ icosahedral 構造 (1-13-a) の PDOS と分子軌道の形状を図 2 に示す。wheel-like 構造 (1-11-b) では、5.0-6.0eV に大きな複数のピークが存在する。この中でも最も大きなピークを形成する分子軌道 (2a'') は、Cu の 3d 軌道が 84.9%、Al の s 軌道が 9.09%と、Cu の 3d 軌道成分によって形成されていると考えられる。また、4.0eV 付近と 6.0eV 以上に存在するピークは Al の s 軌道と p 軌道だけが混成されている。したがって wheel-like 構造では、Cu の 3d 軌道と Al の軌道の混成はほとんどないと考えられる。1-12-a に代表される Al を中心原子とする icosahedral 型では、4.8-5.9eV のブロードなピークの構成軌道のひとつである 3a''軌道では、Cu の 3d 軌道が 70.4%、Al の s 軌道が 25.3%と、wheel-like 型にくらべて Al の s 軌道成分が増えるが、s-d 混成が形成されているとは言い難い。一方、6.2eV のシャープなピーク (5a''軌道) では、Cu の 3d 軌道は 22.8%、Al の s 軌道は 47.2%と、s-d 混成を形成している。この傾向は、1-11-a や 1-13-b でも同様で、Al が中心にある icosahedral 構造では、不完全な s-d 混成を形成することを意味する。1-13-a のように Cu を中心原子とする icosahedral 型では、5.3eV と 7.2eV にピークが分裂する。これらは、いずれも Cu の 3d 軌道成分と多くの Al の s および p 軌道成分を同時に含む。5.3eV のピークを形成する 13a 軌道では Cu の 3d 軌道は 29.0%、Al の s 軌道は 47.3%となった。また、7.2eV のピークを形成する 5a 軌道では Cu の 3d 軌道は 54.9%、Al の s 軌道は 29.3%であった。以上から、このクラスターでは、完全な s-d 混成をしていることがわかる。1-12-b でもこの傾向は変わらなかった。

図 2 の分子軌道から、1-11-b のような wheel-like 構造では、Cu の 3d 軌道成分と Al の s 軌道が別々に分布し、明確な shell 構造が見えない。icosahedral 構造を形成することで Cu の 3d 軌道成分を含んだ 1D shell および 2D shell を形成することが可能になる。しかし、1-12-a のような Cu が骨格の外側にある場合は、3d 軌道成分をうまく取り込めないために不完全な shell を形成する。一方、1-13-a のように Cu が骨格の中心になる構造では、中心 Cu の 3d 軌道と骨格 Al の s 軌道が結合性軌道を形成することで 1D shell を、反結合性軌道を形成することで 2D shell を形成することが可能になり、完全な s-d 混成が生じることがわかった。以上から、クラスターの幾何構造の違いと s-d 混成の形成の関係が明らかとなった。

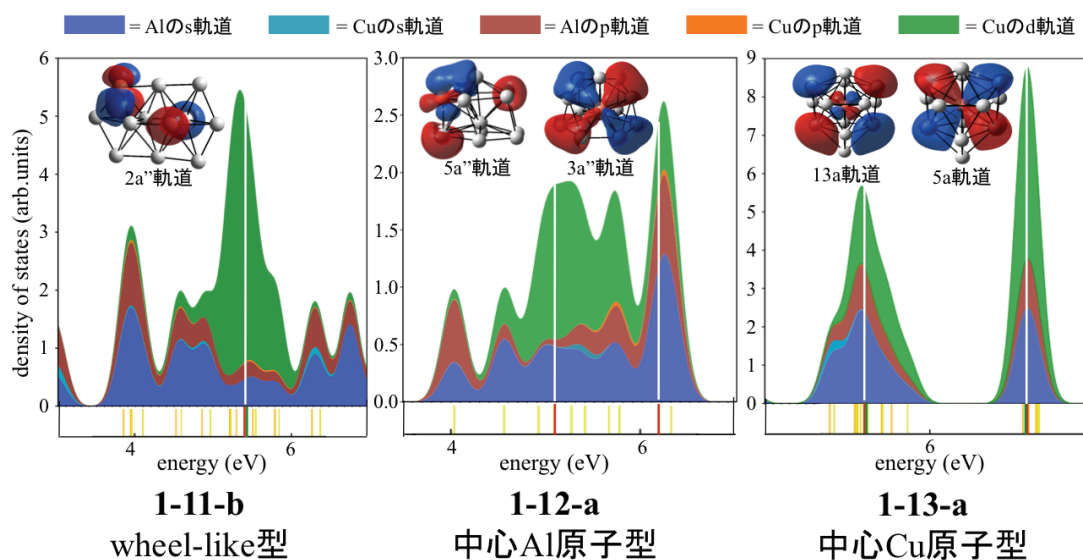


図 2 wheel-like 型、Al 原子中心の icosahedral 型、Cu 原子中心の icosahedral 型における PDOS

【参考文献】 1) S. N. Khanna *et al.*, J. Chem. Phys. **114**, 9792 (2001)



## 2P136

### LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-7) クラスタに対する水素原子吸着の理論研究

(千葉工大院・工) ○草間 文博, 磯貝 友佳理, 石橋 千晶, 松澤 秀則

Theoretical Study of Hydrogen Absorption on LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-7) clusters

(Chiba Institute of Technology) ○Fumihito Kusama, Yukari Isogai, Chiaki Ishibashi,  
Hidenori Matsuzawa

【序】多成分合金クラスターは、その組成やサイズを制御することで様々な表面状態を作り出すことができることから、新規触媒や機能性ナノ粒子としての応用が検討されている。その中でも、アルカリ金属-アルミニウムクラスターは、その生成方法も確立されつつあり、構造や電子状態に関する実験および理論研究が数多く報告されている。当研究室でも、これまで Li-Al や Na-Al クラスタの構造と電子状態の関係に注目し、理論的に研究をおこなってきた。今回は LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-7) クラスタに注目し、水素吸蔵合金としての利用を視野に入れて、クラスターに水素原子を吸着させた際の構造と電子状態の変化について、密度汎関数理論を用いて詳細に検討したので報告する。

【計算方法】これまでの研究から得られている LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-7) クラスタの最安定構造に、水素原子を可能な限り付加し、それぞれの平衡構造を求め、安定性を振動解析で評価した。また、得られた最安定構造から、水素吸着による安定化エネルギーを求めた。計算は B3LYP 法で、基底関数として 6-311++G\*\* を用い、プログラムは Mac Pro 上で Gaussian 09M を使用した。

【結果及び考察】LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-7) クラスタの H 原子吸着では、n=1-4 で見られる吸着による構造や電子状態の変化が、n=5-7 でも再現される。LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-4) クラスタに H 原子が最大限に吸着した状態を図 1 に示す。n=1 のとき、H 原子は 4 個まで Al に付加して、AlH<sub>4</sub><sup>-</sup> となり、Li<sup>+</sup> との間で Li-(H)-Al の架橋を 2 カ所 で形成する。また HOMO の電子は、架橋部分全体に分布し、SOMO の電子は Li の外側に広がる軌道に収容される。このとき、H 原子の吸着安定化エネルギー ( $E_H$ ) は 70.2 kcal/mol であった。5 個目の H 原子は過剰電子のある場所に吸着し、広がった軌道が被占される。この状態も安定で、 $E_H$  は 69.2 kcal/mol となった。n=2 では、クラスター構造を保った状態で H 原子は 6 個まで付加する。このとき、Al-Al 結合が維持され、HOMO は Al-Al の結合性軌道になるとともに、6 個の H 原子全体に広がる。LUMO は Li 上に分布するが、n=1 の SOMO に比べて小さい。このとき、 $E_H$  は最も大きく、67.5 kcal/mol であった。もう一個 H 原子が付加すると、H 原子は Al-Al 間に位置し、Al-Al の距離は 3.17 Å となり結合が切れる。その結果、HOMO が Li 上の大きく広がるようになり、2nd HOMO 以下の軌道にも Al-Al の結合性軌道は見られない。H<sub>3</sub>Al-(H)-AlH<sub>3</sub> のユニット構造を作っており、この段階でクラスター構造が崩れたと考えることができる。n=3 では、クラスターの構造を

保ったまま、H原子は11個まで吸着する。このとき11個目のH原子は、 $n=1$ のときと同様にLiの外側に吸着し、HOMOはLi上の大きく広がって分布する。2ndおよび3rd HOMOはAl(H)-AlおよびAl(H)-Liの架橋部分全体を含み、Al-Al間にH原子が配置しても、Al-Al結合は切断されない。H原子が6個吸着したときの安定化エネルギー(66 kcal/mol)が最も大きかったが、これはシェルモデルの1D shellが閉殻になるケースであり、クラスターとしての性質が強いと考えられる。そしてH原子数が11個のとき、クラスター構造が壊れると、安定性は小さくなる(60 kcal/mol)。 $n=4$ では、12個までH原子が吸着し、最安定構造は三重項状態であった。このとき、2ユニットの $\text{H}_3\text{Al(H)-AlH}_3$ がLiに配位する。 $n=1$ から4までは、基本的にクラスター自身の骨格を保ちながら、H原子が付加し、飽和状態以上になるとAl-Al結合が切れて、クラスターが壊れる。H原子を最大限に吸着したとき、安定化エネルギーは大きくなる傾向にあり、またクラスター骨格が壊れると安定度は小さくなる。

$n=5$ 以上では、H原子の吸着数が増えるにしたがって、安定なクラスター骨格から次第に骨格構造を変化させ、あくまでクラスターとしての性質を保とうとする。 $n=5$ では、6個のH原子を吸着させた段階で、クラスターの骨格が変化する。H原子数が11~12個でクラスターの構造が崩れ、17個付加したところで2ユニットの $\text{H}_3\text{Al(H)-AlH}_3$ がLiに配位した。 $n=6$ では、八面体骨格の安定なクラスターにH原子が付加する。H原子が8個付加したところで、8面体骨格が崩れる(頂点にLi原子が配置される)。その後は、H原子が増えるにつれて、Li原子を中心に $\text{H}_3\text{Al(H)-AlH}_3$ のユニットが配置される。これは $n=7$ の場合も同様で、H原子が8個付加したところで、クラスターの骨格が変化して、その後は $\text{H}_3\text{Al(H)-AlH}_3$ の構造を作る。以上から、吸着するH原子の絶対数は $n$ の増加とともに増えるが、クラスターの骨格を保った状態でのH原子の吸着数はむしろ $n=1-4$ の方が、 $n=5-7$ よりも多かった。また、Liのみに直接H原子が付加するのは、Rydberg軌道が存在する場合に限られることが明らかとなった。

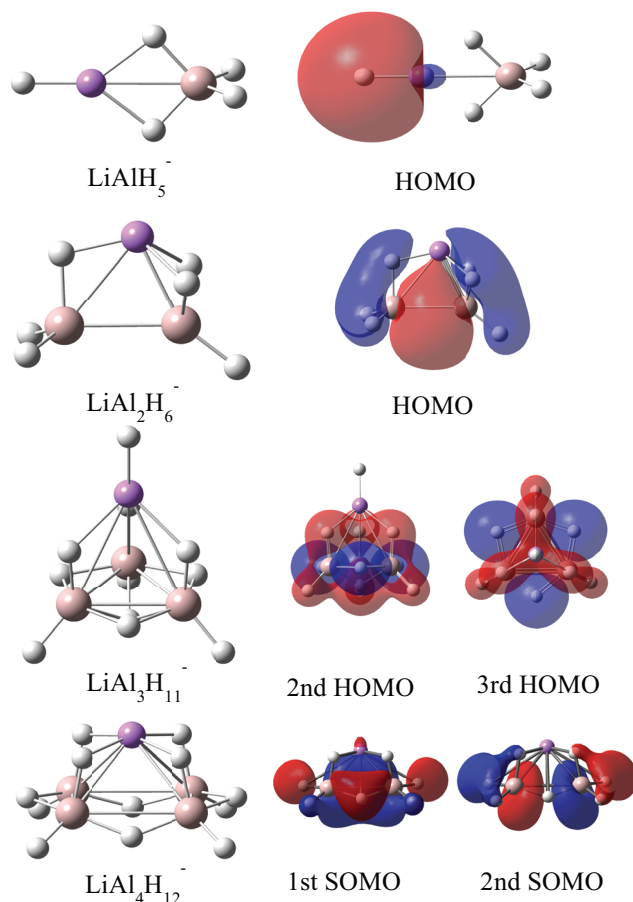


図1  $\text{LiAl}_n^-$  ( $n=1-4$ )クラスターにH原子が最大限に吸着した状態

2P137

タイタン大気環境における励起状態ジアセチレンと基底状態プロピンの  
反応に関する理論研究 - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> および C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> の生成反応 -

(千葉工大院・工) ○縄田 大輔, 松澤 秀則

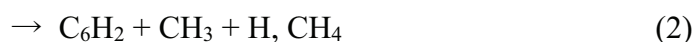
Theoretical Study on the Reaction of Metastable Diacetylene  
with Ground State Propyne in Titan's Atmosphere

- Formation Reactions of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> -

(Graduate School of Technology, Chiba Institute of Technology)

○Nawata Daisuke, Matsuzawa Hidenori

【序】タイタンは土星の持つ最大の衛星で、地表から 200~300km 地点に多様な有機化合物を含んだ厚いエアロゾルの層 (haze) が存在し、そこでは活発な光化学反応によって有機高分子が生成されている。Haze を構成する分子の中でも、特にジアセチレン(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)は、紫外線を吸収することで反応性の高い励起状態となるため、polymer の前駆体として注目されている。1996 年、Frost ら<sup>1)</sup>は準安定三重項状態ジアセチレン(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>\*)がプロピン(CH<sub>3</sub>CCH)と反応することで、C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> が生成するという実験結果を報告した。



Frost らは実験結果より、これらの分子の生成反応として(1)~(4)式とその反応機構を提案したが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、収率が一番高く反応機構の複雑な(3)式と(4)式に焦点を当て、非経験的分子軌道法により C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> 生成反応の反応メカニズムを明らかにした。同時に熱力学的な考察も行い、タイタン大気環境(180K, 0,001atm)における反応の妥当性を検討したので報告する。

【計算方法】構造最適化で反応物と生成物、中間体(Int)と遷移状態(TS)の平衡構造を求め、反応経路を IRC 計算で確認した。また、零点振動を考慮したエネルギー値と熱力学的パラメーターは振動解析によって求めた。平衡構造の算出と IRC 計算は B3LYP/cc-pVDZ レベル、振動解析は CCSD/cc-pVDZ レベルで行った。

【結果および考察】C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> の主な生成経路を図 1 に示した。反応物の準安定三重項状態 C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>\*は最安定の <sup>3</sup>B<sub>u</sub> 状態を用い、相対エネルギーは C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>\* [<sup>3</sup>B<sub>u</sub>] と CH<sub>3</sub>CCH のエネルギーを基準にして算出した。C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> の生成経路は、C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>\*が CH<sub>3</sub>CCH に、平行に近づくことで反応が開始する。このときに異なる方向から近づいた場合は、

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> 生成経路の中間体を形成する。Int1 の形成に続いて、水素転移、回転異性化が起こった後、閉環して四員環を形成する。そして Int5 の四員環が開裂し、炭素鎖が回転することで Int6 となる。この Int6 において、cis-trans 異性化が起こった場合は C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 生成経路(図 1 の赤で示した経路)へ、水素転移が起こった場合は C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 生成経路(図 1 の青で示した経路)へ分岐することが分かった。また、反応経路途中にエネルギー障壁がほとんど無いため、反応物がもつエネルギーのみを利用して反応が進行すると示唆される。一方、生成物である C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> のエネルギー差が少ないにもかかわらず、Frost らの実験では C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> の収率が有意に低い。この原因は、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> 生成経路の少なさに起因すると考えられる。C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> 生成反応は、図 1 に示した経路以外にもいくつかの反応経路が存在するが、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> 生成反応は一つの経路しか見つからない。すなわち、反応経路の多寡が生成物の収率に影響を及ぼすと推察される。

タイタン大気環境(180K, 0.001atm)における、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> および C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> 生成反応のエンタルピー変化(ΔH)はそれぞれ、-27.3kcal/mol, -25.9kcal/mol であり、両経路共に発熱反応であった。また、ギブズの自由エネルギー変化(ΔG)はそれぞれ、-27.2kcal/mol, -27.0kcal/mol であり、両経路共に自発的に反応が進行することが示唆される。

結論として、反応経路に大きなエネルギー障壁が無いこと、ΔH および ΔG の値より、発熱反応かつ自発的に反応が進行することから、タイタン大気中において C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> および C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> の生成は可能と考えられる。また、反応経路数の比較から、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> は C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> よりも有利な反応と示唆される。

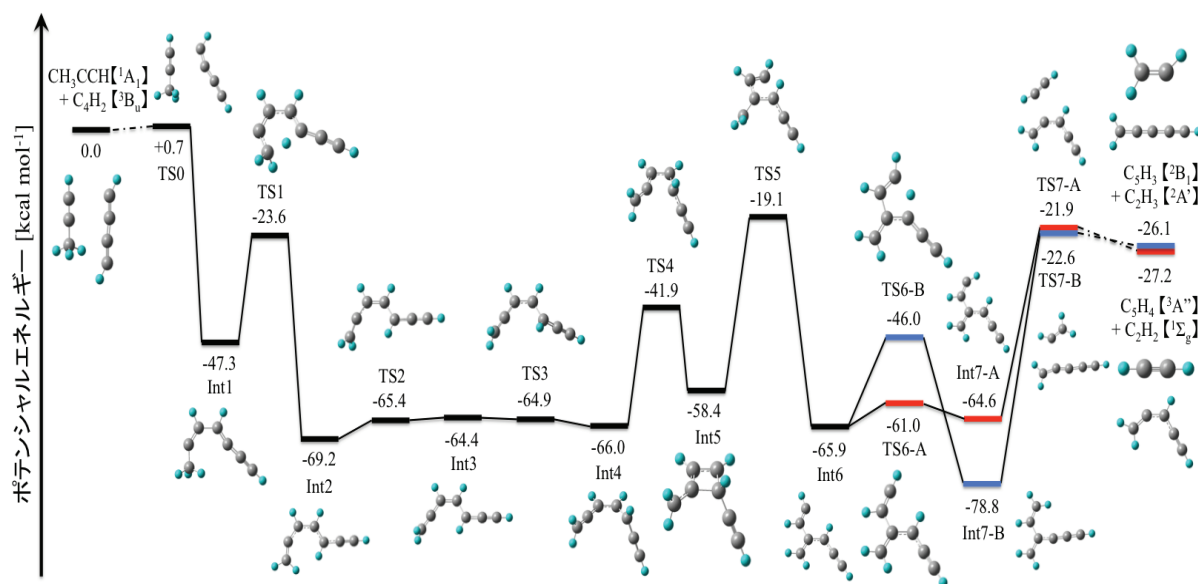


図 1. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>\* と CH<sub>3</sub>CCH からの C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> または C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の生成経路

#### 【参考文献】

- 1) Rex K. Frost et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, pp4451-4461 (1996)

## 固体中で励起した分子の構造緩和に関する理論的研究

(京大院工<sup>1</sup>, 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット<sup>2</sup>, 九産大工<sup>3</sup>)

○成田真弘<sup>1</sup>, 佐藤啓文<sup>1,2</sup>, 中尾嘉秀<sup>3</sup>

### Theoretical Study of Dynamics of Molecules on the Excited State in Solid States

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University<sup>1</sup>,

ESICB, Kyoto University<sup>2</sup>,

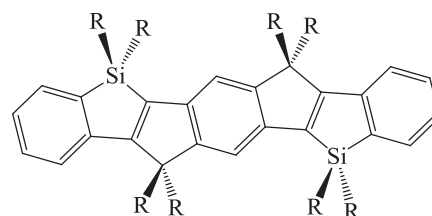
Dept. Applied Chemistry and Biochemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University<sup>3</sup>)

○Masahiro Narita<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>1,2</sup>, Yoshihide Nakao<sup>3</sup>

#### 【序】

新しい $\pi$ 共役分子の研究開発は有機電子材料への応用が期待され、実験と理論計算の協力による分子設計・合成・評価が行われている。現在量子化学理論に基づく計算は一般に単分子・孤立系を仮定して行われているが、固体材料の機能や性質には凝集した分子の配向や立体配座が大きく影響する

ことが知られている。また、光機能性分子では吸収・発光エネルギーと言った光学的性質に加えて、励起状態における構造緩和や熱振動と言った動的な性質も重要となる。これまでの研究から、Scheme 1 に示した分子<sup>[1]</sup>の固体中における安定構造は孤立系と同じく、基底状態でベンゼノイド構造、励起状態でキノイド構造をとり、固体中の吸収エネルギーは溶液中と大きく変わらないことが示唆されている。本研究では、Scheme 1 の分子について Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) 計算<sup>[2]</sup>を行い、基底状態及び励起状態における熱振動の調査を行った。また、基底状態における構造と速度をサンプリングして励起状態でのシミュレーションを行い、垂直励起した分子が構造緩和する過程について側鎖や周囲の分子が与える影響の検討を行った。



Scheme 1

#### 【計算方法】

CPMD 計算について、平面波基底、擬ポテンシャル、周期的境界条件を用いて、BLYP 法で行った。ユニットセルには X 線構造解析によって得られている 2 分子を含んだ三斜晶を用い、温度は  $300 \pm 2\text{K}$  でスケールリングを行った。仮想電子質量は  $400 \text{ a.u.}$ 、時間刻み幅は  $4 \text{ a.u.} (=0.0968 \text{ fs})$  とした。基底状態及び励起状態における熱振動の  $9.68 \text{ ps}$  平衡化した後に  $9.68 \text{ ps}$  分のトラジェクトリから解析を行った。励起状態で構造緩和する過程は、基底状態の構造及び初期速度をサンプリングし、励起状態でシミュレーションを実行し、 $0.29 \text{ ps}$  分のトラジェクトリ 100 本から解析を行った。

#### 【結果と考察】

熱振動のトラジェクトリに対して、系内の分子振動を調査するために式(1)で表される系内の全原子の速度自己相関関数  $VACF(t)$  を求め、フーリエ変換を行うことで系のパワースペクトルを得た。

$$VACF(t) = \frac{1}{t_{max}} \sum_{t_0=0}^{t_{max}} \frac{\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle}{\langle v(t_0)v(t_0) \rangle} \dots (1)$$



R = H としたモデル分子と実在する R = Pr の分子について、Fig. 1 に速度自己相関関数を示した。実在分子では、モデル分子に比べて減衰が早く、0.5 ps 程度で相関がほぼ失われることが分かる。一方モデル分子では、1 ps から 2 ps で一度負の値をとった後に再び増加し、4 ps を超える長い周期の振動が見られた。

Fig. 2 にはパワースペクトルを示した。モデル分子では  $900\text{ cm}^{-1}$  及び  $2062\text{ cm}^{-1}$  に大きなピークが現れている。孤立分子における基準振動解析との比較から、これらのピークはそれぞれ  $\pi$  共役平面の面外歪み及びケイ素と側鎖の伸縮振動に相当すると考えられる。同様に、実在分子の  $1430\text{ cm}^{-1}$  と  $2790\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれ  $\pi$  共役系の面内伸縮及び側鎖の揺れ振動であると考えられる。またモデル分子でのみ、大きなピークが  $50\text{ cm}^{-1}$  以下の領域に存在するが、上述したモデル分子の速度相関関数における長周期振動に対応すると考えられる。

孤立分子の基準振動解析との比較から、これは  $\pi$  共役平面の面外歪みに相当する。従って、実在分子では側鎖によって  $\pi$  共役系の平面性が保たれていると考えられる。

垂直励起した直後の構造緩和過程についても同様に速度自己相関関数を計算した (Fig. 3)。同関数は、モデル分子・孤立系実在分子・固体中実在分子でほぼ変わらなかった。これは主な変位が分子の骨格部分に由来しており、側鎖や周囲分子の寄与が少ないことを示唆している。また、孤立系および固体中の実在分子について、励起状態の定常状態における相関関数は緩和過程の相関関数と類似しており、両者を構成する振動が本質的に同じであることが示唆される。孤立分子の基準振動解析との比較から、これは  $\pi$  共役平面の面内伸縮モードに相当し、励起に伴ってベンゼノイド構造からキノイド構造へと安定構造が変化することに一致する。

#### 【文献】

[1] H. Yamada, C. Xu, A. Fukazawa, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 904 (2009).

[2] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).

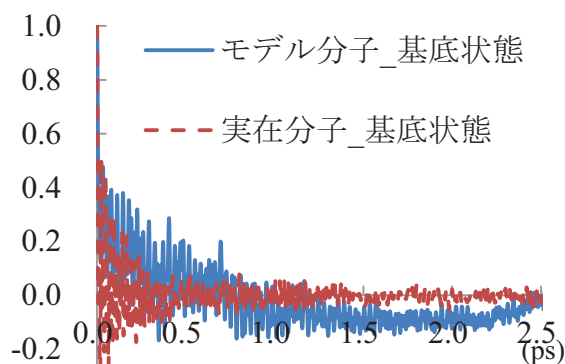


Fig. 1 速度自己相関関数

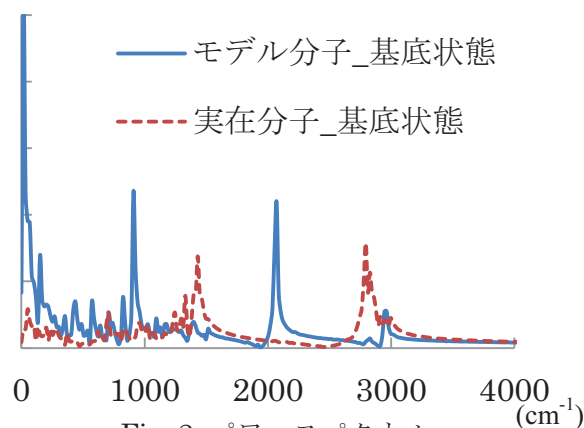


Fig. 2 パワースペクトル

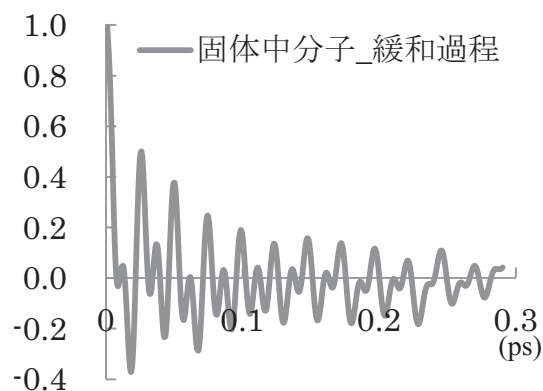


Fig. 3 緩和過程の速度自己相関関数

2P139

## AlPO<sub>4</sub>(110) 表面への Rh dimer 吸着の理論的研究

(京大・触媒電池<sup>1</sup>、京大・福井センター<sup>2</sup>) ○松井 正冬<sup>1</sup>、榊 茂好<sup>1,2</sup>

### A DFT study of Rh dimer adsorption on AlPO<sub>4</sub>(110) surface

(ESICB, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, FIFC, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Masafuyu Matsui<sup>1</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1,2</sup>

【序論】 Rh 微粒子が  $\beta$ -tridymite 型リン酸アルミに分散・担持された Rh/AlPO<sub>4</sub> は、自動車三元触媒として高活性を示し、脱白金触媒として注目されている。この高活性の原因は Rh の sintering (微粒子の担体表面上での成長) の抑制にあること、また sintering の抑制をもたらすのは Rh-O-P 結合による金属-担体相互作用であることが、Hinokuma らにより報告<sup>1</sup>されている。このように触媒の活性決定に重要な役割を果たす金属微粒子と担体表面間の相互作用だが、その詳細については理論・実験の両面において未だ謎が多い。そこで本研究では、Rh と AlPO<sub>4</sub> 表面間の相互作用がどのようなものであり、どのように安定化をもたらしているかを明らかにするため、Rh dimer の AlPO<sub>4</sub>(110) 表面への架橋吸着安定性の評価と、吸着相互作用の電子状態に基づく解析を、スラブモデルと DFT 計算を用いて行った。

【表面モデルと吸着サイト】 AlPO<sub>4</sub>(110)表面のモデルとして次の2種類を考えた: (1) 全ての表面酸素が P に配位した化学量論表面 (Type I (図 1 (a))). (2) Type I 表面の Al に OH が、PO に H が配位した水和表面 (Type II (図 2 (b))). Rh dimer 架橋吸着サイトとして、Type I では P 配位酸素サイト (PO@Type I)、Type II では P 配位酸素サイト (PO@Type II) と Al 配位酸素サイト (AlO@Type II) に対する吸着エネルギーを求めて、サイトごとの安定性を評価した。この際、Type II サイトへの吸着では形式的に H<sub>2</sub> 脱離を伴う。よって Type I, Type II への吸着エネルギーをそれぞれ

$$E_{ad}^{Type I} [Rh_2/AlPO_4] - E[Rh_2] - E[AlPO_4]$$

と定義する。

【計算手法】 AlPO<sub>4</sub> 7 層 (15 atomic layer) からなるスラブモデルを用いた。全ての吸着構造で、第3層以深を bulk 構造に固定し第2層までを構造最適化した。プログラムは VASP を使い、平面波基底、PAW potential, PBE functional を用いてスピン分極を考慮した計算を行った。

【結果と考察】 吸着エネルギーを Table I に示す。PO@Type I が最安定な吸着サイトであり、AlO@Type II への吸着安定化は小さいことがわかった。この吸着エネルギーは、H<sub>2</sub> の脱離エネルギー (H<sub>2</sub> elimination energy:  $E_{elim}[H_2]$ , Type II のみ)、吸着構造への構造変化に伴う dimer と表面の不安定化エネルギー (deformation energy:  $E_{deform}$ )、不安定化した dimer と表面間の安定化エネルギーに分解することができる。定化相互作用エネルギー (interaction energy;  $E_{int}$ )

に分解できる。これを示したのが図に表 2 である  $E_{\text{deform}}[\text{AlPO}_4]$  と  $E_{\text{int}}$  が、PO@Type II と AlO@Type II の吸着安定化の違いに寄与していることがわかる。

また Bader population analysis の結果を表 3 に示す。全ての場合で Rh から  $\text{AlPO}_4$  への電荷移動

が見られるが、PO@Type II と AlO@Type II では前者の方が電荷移動が大きく、これが両者の  $E_{\text{int}}$  の違いに寄与しているものと思われる。

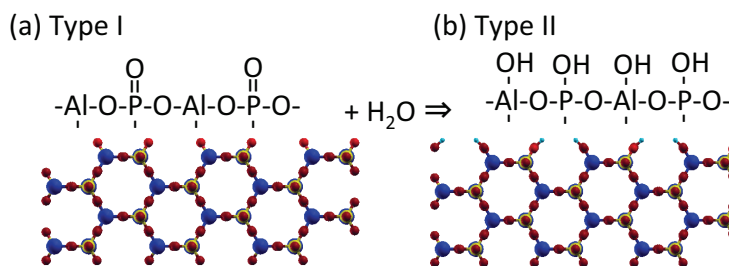


図 1  $\text{AlPO}_4(110)$  の構造. Type I (a), Type II (b). (青; Al, 黄; P, 赤; O, 水色; H)

ad site	spin	$E_{\text{ad}}$
	singlet	-3.39
<b>PO@Type I</b>	triplet	-3.59
	quintet	-3.65
	singlet	-1.80
<b>PO@Type II</b>	triplet	-1.96
	quintet	-1.79
	singlet	-0.57
<b>AlO@Type II</b>	triplet	-0.47
	quintet	-0.32

Ad site	$E_{\text{elim}}[\text{H}_2]$	$E_{\text{deform}}[\text{AlPO}_4]$	$E_{\text{deform}}[\text{Rh}_2]$	$E_{\text{int}}$
<b>PO@Type I</b>	(none)	+1.86	+0.05	-5.96
<b>PO@Type II</b>	+6.37	+0.23	+0.01	-8.76
<b>AlO@Type II</b>	+6.52	+0.88	+0.00	-7.93

ad site	Bader population of Rh dimer
<b>PO@Type I</b>	17.95 (-0.05)
<b>PO@Type II</b>	16.08 (-1.92)
<b>AlO@Type II</b>	17.28 (-0.72)

<sup>1</sup> S. Hinokuma et al. / Catalysis Today 175 (2011) 593–597