

イオン液体中における一重項酸素寿命のメチレン鎖長依存性

(東工大院理工*, Univ. of Hyderabad**) ○吉田剛*, 河合明雄*, Dinesh Khara**,
Anunay Samanta**

The methylene chain length dependence of singlet oxygen lifetime in ionic liquids

(Tokyo Tech *, Univ. of Hyderabad **) ○Tsuyoshi Yoshida*, Akio Kawai*,
Dinesh Khara**, Anunay Samanta**

【序】イオン液体はカチオンとアニオンのみからなる常温付近で液体の有機塩で、その特異な物性に興味もたれている。イオン液体に関する MD シミュレーションによれば、構成イオンの極性部分、無極性部分がそれぞれ凝集したドメイン構造などの局所構造を持つと推察されている¹。イオン液体を構成するカチオンの側鎖長はドメイン構造に大きく影響を与えると考えられるため、カチオンの側鎖長の変化がイオン液体の局所構造に与える影響を調べることは重要である。本研究は一重項酸素をプローブ分子とし、さまざまなイオン液体が一重項酸素に与える溶媒効果を調べることでイオン液体の局所構造についての理解を深めることを目指す。今回の発表ではイオン液体中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の挙動を理解するための知見として、側鎖長の異なるカチオンが $O_2 (^1\Delta_g)$ に与える影響について報告する。

【実験】各イオン液体中において Methylene Blue による光増感により $O_2 (^1\Delta_g)$ を発生させ、基底状態に緩和する際の $a ^1\Delta_g \rightarrow X ^3\Sigma_g$ 遷移の発光を分光測定することで発光スペクトルと発光寿命を得た。

溶媒のイオン液体には、メチレン側鎖長の異なる $[C_n\text{mim}]^+$, $[\text{Mor}1,n]^+$ (Figure 1) を構成カチオン、 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ を構成アニオンとするものを用いた。

【結果】Figure 2 に $[\text{Mor}1,4][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中における発光スペクトルを示す。発光スペクトルは Lorentz 関数でフィッティングを行った。発光ピークが 1273.6 nm に見られたことから、 $a ^1\Delta_g \rightarrow X ^3\Sigma_g$ の発光と帰属した。発光スペクトルのピークはメチレン鎖長に依存せず一定であった。

Figure 3 に $[\text{Mor}1,n][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n=2, 4, 8$) 中に

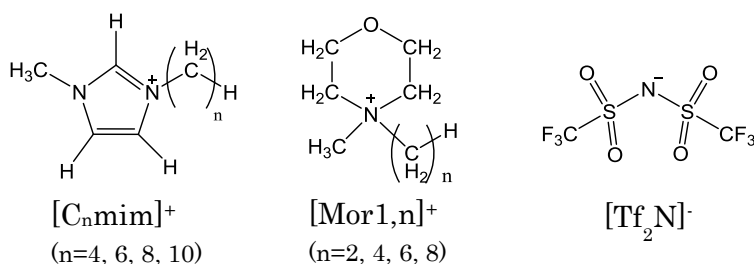


Fig 1. Structure of studied ionic liquids.

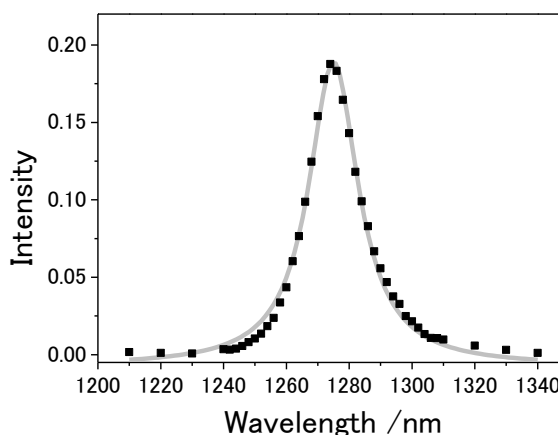
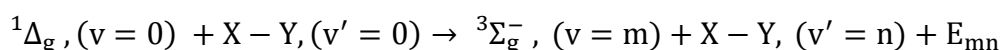


Fig 2. $a ^1\Delta_g \rightarrow X ^3\Sigma_g$ luminescence spectrum of O_2 in $[\text{Mor}1,4][\text{Tf}_2\text{N}]$.

における $O_2 (^1\Delta_g)$ の 1274 nm での発光強度の時間発展を示す。 $O_2 (^1\Delta_g)$ の発光寿命はメチレン鎖が長くなるに従って短くなることがわかった。Figure4 に各溶媒中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の発光寿命を示す。 $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ 中においてもメチレン鎖長に依存して寿命が短くなる傾向が見られたが、特に $[Mor1,n][Tf_2N]$ でこの依存性が強く見られた。報告されている有機溶媒中の結果と比較すると、alkane では $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ と同様にメチレン鎖長に依存して寿命が短くなるが、alcohol の場合メチレン鎖長に対する依存性は見られない。

【考察】 $O_2 (^1\Delta_g)$ の寿命はメチレン鎖長と明らかな相関が見られた。有機溶媒に対する先行研究によれば、溶媒分子の X-Y 振動へのエネルギー移動が以下に示す反応式に従って起こることがわかっている。²



ただし、 v, v' はそれぞれ O_2 および溶媒分子の振動量子数、 E_{mn} は余剰エネルギーである。エネルギー移動に有効な振動は、振動数が大きい C-H 伸縮振動などである。このことから、イオン液体中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の発光寿命のメチレン鎖長に対する依存性は溶媒分子の C-H 伸縮振動へのエネルギー移動による失活が起きる頻度の違いによると解釈できる。そこで各溶媒中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の寿命の逆数を単位体積当たりの溶媒分子数で割ることで一溶媒分子あたりの $O_2 (^1\Delta_g)$ の消光速度定数を決定し、比較を行った。一溶媒分子あたりの消光速度定数はメチレン鎖長に対して一次の相関を示すことわかった。以上より、イオン液体中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の寿命はカチオンのメチレン鎖の長さによって変化し、単位体積当たりの C-H 結合の数によって寿命が決定されると解釈した。討論会では、寿命とイオン液体の振動モードの関係を基に、イオン液体の局所構造と寿命について議論する。

【参考文献】

1. Jose N. A. Canongia Lopes and Agilio A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B.* **110** 3330-3335 (2006)
2. Claude Schweitzer and Reinhard Schmidt, *Chem. Rev.* **103**, 1685-1757 (2003)
3. Jurina M. Wessels and Michael A. J. Rodgers *J. Phys. Chem.* **99** 17586-17592 (1995)

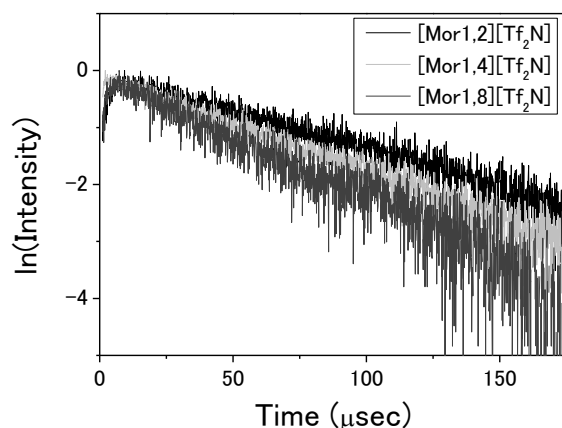


Fig 3. The time profile of a-X emission in $[Mor1,n][Tf_2N]$. (n=2, 4, 8)

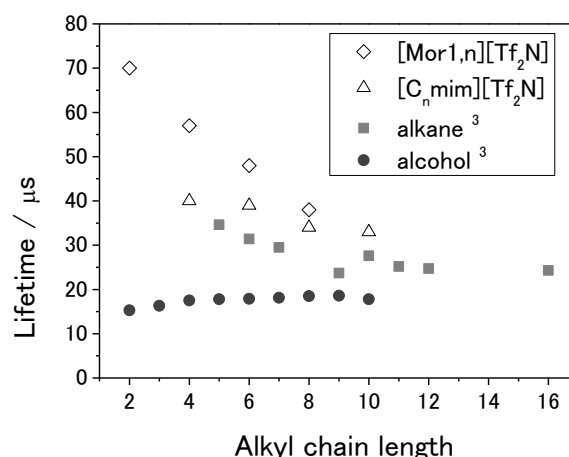


Fig 4. Plot of $O_2 (^1\Delta_g)$ lifetime in molecular solvents and ionic liquids versus alkyl chain length.

1B02

近赤外分光法を用いたイオンによる水の水素結合ネットワークの変化の追跡
内田考哉¹, 吉村季織², 高柳正夫² (¹東京農工大学農学府, ²東京農工大学大学院連合農学研究科)

Variation of Hydrogen-bonding Network of Water upon the Dissolution of Electrolyte Studied by Near-infrared Spectroscopy

¹ Faculty of Agriculture and ² United Graduate School of Agricultural Science, Tokyo University of Agriculture and Technology

Address: Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

Email :50013535004@st.tuat.ac.jp

【序】水の水素結合状態は、イオンを溶かすことにより変化すると古くから考えられてきた。そしてイオンは、塩析・塩溶のようなマクロなデータを用いて、水の水素結合ネットワークをより構造化させるイオン種（コスモトロープ）と構造を破壊するイオン種（カオトロープ）に分類されてきた。近年、より厳密な取扱いとして、イオンによる水の水素結合状態の変化をイオンが個々の水分子に及ぼす影響から考察することにより、マクロなデータをマイクロなモデルで説明することも試みられているが、まだ十分理解が進んだとは言えない。そこで本研究では、さまざまな種類・濃度・温度の電解質水溶液の近赤外吸収スペクトルを測定して、主成分分析を用いてスペクトルの変化を解析することにより、分子論的にイオンによる水の水素結合ネットワークの変化を考察した。

【実験】さまざまな種類・濃度（モル分率）・温度の電解質水溶液を調整し、その近赤外吸収スペクトルを FT-NIR 分光光度計（Bruker, MPA, 分解能:8 cm⁻¹, 積算 32 回）により光路長 1 mm の石英セルを用いて測定した。溶液の温度は、外部温度調節器（タイテック, CTU-Mini を用いて作製）により調整した。測定したスペクトルは密度補正を行った後に解析に用いた。

【結果・考察】結果の解析には、7400~6200 cm⁻¹ の OH 伸縮振動の第一倍音を用いた。まず Fig. 1 に、いくつかの異なる濃度（モル分率）の Na₂CO₃ 水溶液と NaClO₄ 水溶液の近赤外吸収スペクトルを、純水からの差スペクトル（20℃）として示す。Na₂CO₃ では、濃度を上げると低波数側の吸収強度が増大し、高波数側の吸収強度が減少した。一般に、低波数側の吸収は強く水素結合した水、高波数側の吸収は弱く水素結合した水に対応することから、Na₂CO₃ を溶かすことにより水の水素結合が構造化したことが分かる。反対に NaClO₄ の濃度を上げると、低波数側の吸収の強度が減少し高波数側の吸収強度が増大した。これは、水素結合ネットワークが破壊されたことに対応する。しかしスペクトルをよく観察すると、変化している波数域が二つの電解質で

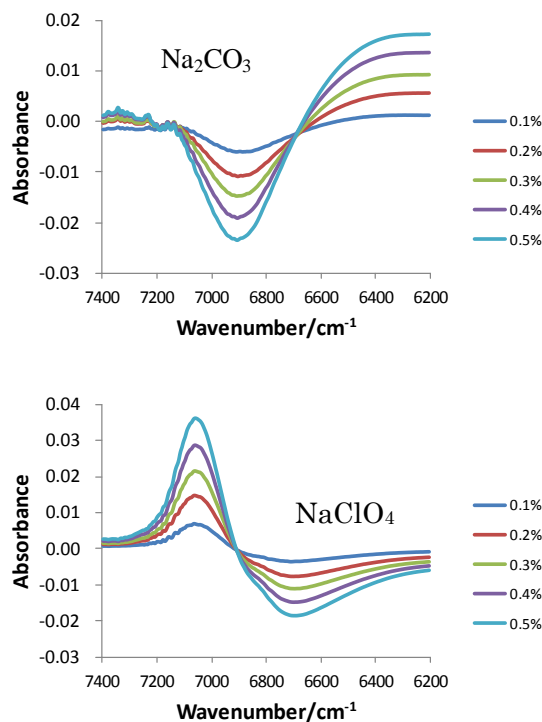


Fig. 1 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) と過塩素酸ナトリウム (NaClO₄) の水溶液（いくつかの異なる濃度）の近赤外吸スペクトル（密度補正後）の純水からの差スペクトル（温度 20℃）

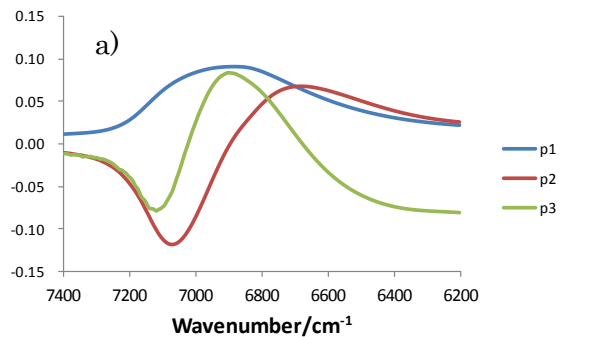
完全に一致してはいないことがわかる。したがって CO_3^{2-} と ClO_4^- は水に対して反対の効果をもたらすが、それらの効果は完全に逆方向の効果という訳ではないことがわかる。

さらに多くの種類の電解質水溶液のスペクトルが濃度や温度によりどのように変化するかを詳細に追跡するために、主成分分析 (PCA, principal component analysis) を行った。カチオンを Na^+ で統一してアニオンを変化させた 16 種類の電解質の水溶液について、濃度を 5 種、温度を 3 点変化させ、それぞれ近赤外吸収スペクトルを測定した。得られた水溶液のスペクトル計 $16 \times 5 \times 3$ 本に 3 つの異なる温度での純水のスペクトル 3 本を加えた計 243 本のスペクトルについて主成分分析を行った。Fig. 2a に得られたローディングベクトル (主成分のスペクトル) を示した。p1 は全スペクトルの平均を表し、スペクトルの変化は p2 および p3 で表される。p3 まで用いると、全変化の 99.82% まで説明することができる。イオンの種類より明らかに少ないベクトルでスペクトルの変化が表されることから、この二つのベクトルはイオンに直接接している水というよりは、さらに外側の水の水素結合変化を表している可能性が高い。

p2 および p3 がそれぞれ何を表すのかについての情報を得るために、測定結果のスコアプロットを行った。20°C の測定結果に対するプロットを Fig. 2b に示す。Fig. 2b には示していないが、温度を変化させるとプロット全体が p2 の方向 (横軸方向) にシフトすることがわかった。すなわち、p2 は温度変化に対応する。

Fig. 2b のプロットで、水をより構造化させるイオン種 (コスモトロープ) と構造を破壊するイオン種 (カオトロープ) を区別できることがわかった。溶液の濃度を大きくするにしたがってプロットがグラフ上を左あるいは左上方向に移動するのがカオトロープのイオン種、濃度と共にグラフの下方にシフトするのがコスモトロープのイオン種である。すなわち、p3 はコスモトロープのイオンを溶かした時に大きく変化する成分である。コスモトロープのイオン種とカオトロープのイオン種でスコアプロット上での濃度に対する挙動が異なることが、Fig. 1 に示した二つのイオンを溶かしたときのスペクトルの挙動が完全には逆向きになっていないことに対応している。Fig. 2b を見る限りでは、カオトロープのイオン種を溶かした時の水素結合の変化は、温度を変化させたときの変化に近い。一方、コスモトロープのイオン種を溶かした時には、温度変化により引き起こされるのとは異なった水素結合の変化が起こりやすい。

アニオンを Cl^- で統一してカチオンを変化させたときの電解質水溶液の近赤外吸収スペクトルの濃度や温度による変化についても、主成分分析により解析した。その結果、カチオンの濃度を変えた時の変化は、すべての場合で温度を変えた時の変化に近いことが見いだされた。



	累積寄与率
t2	96.00%
t3	99.82%

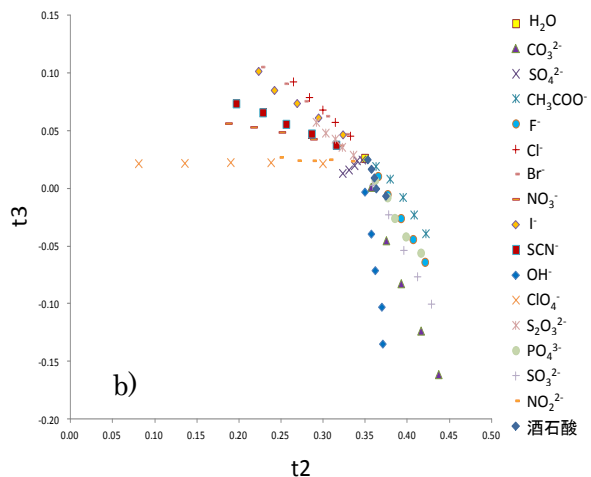


Fig. 2 16 種類の電解質水溶液の濃度・温度別近赤外吸収スペクトルの主成分分析結果 a)ローディングスペクトル b)スコアプロット (20°C 拡大)

弱い水素結合 $C-H\cdots OH_2$ を用いる疎水性水和の分子論的説明

(福井大院・工¹, 福井大・医²) ○水野 和子¹, 炭竈 享司², 玉井 良則¹

A molecular explanation of hydrophobic hydration in terms of weak hydrogen bonds $C-H\cdots OH_2$

(Graduate School of Engineering,¹ and Faculty of Medical Sciences,² University of Fukui)

○Kazuko Mizuno¹, Takashi Sumikama², and Yoshinori Tamai¹

【はじめに】極性基を持つので水に可溶であるような多くの有機化合物は、水との混合の際に発熱や混合エントロピー減少などの奇妙な現象(アノマリー)を示し、疎水性水和と呼ばれてきた。1945年に、Frank と Evans は、疎水性基の周囲の水分子同士が凍った部分、すなわち微視的な氷山を形成する、とする「icebergモデル」を提出して以来69年になる。このモデルは現在もお論争中である。演者は、混合エントロピーの減少をよく説明するこのモデルが、水と疎水性基とを文字通り「水と油」の単純な関係に帰結させていて、水とCH基との引力的な相互作用を全く考慮しないどころか、逆に忌避的な関係の拠り所としてようとしていることに大きな違和感を持ってきた。自然界で行われているはずの動植物の生命の営みが、水との関係をこのように疎遠性を基礎に進むのであろうか、という素朴な疑問であった。有機化合物と水が共存する系での両者の最近傍では、CH基と水分子間に何らかの引力的な相互作用がなければ、「青い惑星」の構築が不可能ではないかと言う思いである。

1997年、G. Jeffery によって書かれた “An introduction to hydrogen bonding”¹ では、冒頭に “Table 2.1. Properties of strong, moderate, and weak hydrogen bonds” があって、弱い水素結合の例として、 $C-H\cdots O/N$ bonds, $O/N-H\cdots \pi$ bonds が分類されている。しかし、IUPAC Recommendations 2011の一つとして、弱い水素結合が水素結合として分類されることが推薦されたのはさらに14年後のことになる²。長い時間が必要であった理由は、 $O-H\cdots O$ 形成の際に観測される $O-H$ 基の伸縮振動バンドがレッドシフトし、吸収強度が増加するのに対して、 $C-H\cdots O$ の形成ではブルーシフトし、強度が減少するという、全く逆の変化として観測されることではないかと思われる。Alabugin 等によりこの問題が議論されている³。

疎水性水和の原因を調べるためには上に述べてきた「弱い水素結合の関与」のほかに、 $O-H$ 基の役割を明確にして、水の酸素の役割と区別する必要がある。弱い水素結合の関与を調べるためには特に、酸素の役割を明確にしなければならない。これらの観点から、本研究では、疎水性水和の際のアノマリーを明確に示す “水+ジメチルスルホキシド”について FT-IR法によって、 $C-H$ 伸縮、 $O-H$ 伸縮、 $H-O-H$ 変角振動バンドをモル分率をほぼ全域で変化させて測定した。その結果を、MD法によって分子の配置の情報を得て、QM法で構造最適化、振動解析を行う方法でシミュレートすることを試み、実験結果に対応する結果を得た。シミュレーションの結果から得られたジメチルスルホキシドの疎水性水和のモデルを示す。

【実験と計算】 IRスペクトルの吸収強度が極端に強い $\nu(O-H)$ バンドの定量的な測定はできないので、水に2~5vol%の重水を加えて形成されるHODの $\nu(O-D)$ を測定した⁴。 $\nu(H-O-H)$ の測定のためには、重水を60vol%加えた水を用いた。ジメチルスルホキシド(DMSO)では、水:DMSO=2:1のモル比で、アノマリーが最も顕著になる。計算のための入力ファイルをつくるために、まずこのモル比で AMBERを利用したMD法による平衡化を行い、初期構造の分子配置を決めるために [36W]

[24W+12DMSO]のクラスターを切り出して、Gaussian 09への入力ファイルとした。

B3LYP/6-31G(dp)のレベルで4組づつの水と混合物のクラスターについて構造最適化と振動数計算を行った。

[結果と考察]

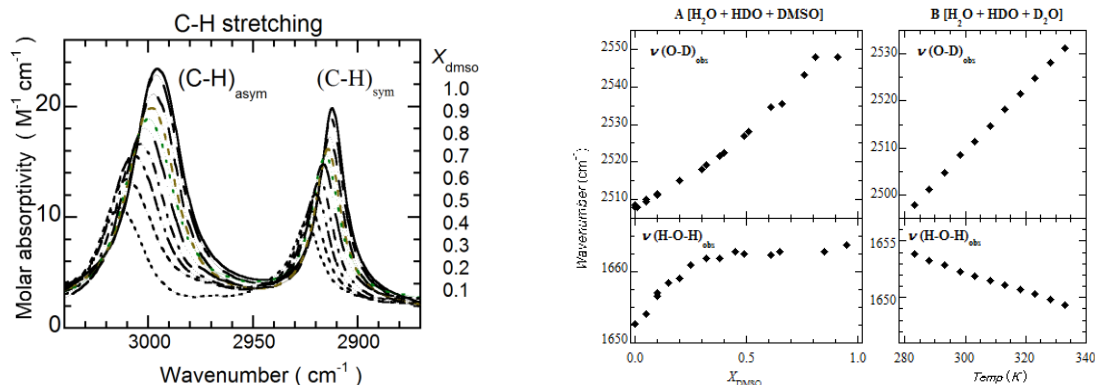


Fig.1 Spectral changes of the $\nu(\text{C—H})$ bands with X_{dmsO} . Fig.2 Comparison of the changes between the mixture and pure water.

Fig.1に、ふたつの(C—H)伸縮バンドのIRスペクトルの濃度による変化を示す。水の濃度増加に伴うブルーシフトと吸収強度の減少は、 $\text{C—H}\cdots\text{OH}_2$ の形成を示す。Fig.2に、 X_{dmsO} を増加させた時の波数、 $\nu(\text{O—H})$ と $\nu(\text{H—O—H})$ の変化を水の温度を増加させた時と比較している。混合物中でDMSOの濃度増加に伴って $\nu(\text{O—H})$ がブルーシフトするのは、水の温度を上昇させるのと同様に、DMSOとの混合によって、純水の時に形成されていた強い水素結合が解離したり、弱くなっていることによる。この時しかしながら、O—H基の水素結合性が弱くなっているにもかかわらず、変角エネルギーが純水中の水分子に比べてより高くなる」と言う、奇妙な水分子が形成されることを示す。Fig.1に示されている結果とを考え合わせると、 $\nu(\text{H—O—H})$ のブルーシフトを、 $\text{C—H}\cdots\text{OH}_2$ の形成と関係づけることができる。

シミュレーションで得られた[36W] [24W+12DMSO]の分子集合体から表層にない水分子、それぞれ19個と25個を選び出して、まず、 $\nu(\text{O—H})$ と $\nu(\text{H—O—H})$ が共にブルーシフトした実験結果に対応することがわかった。混合物の集合体から得られた水分子の水素結合の構成を調べた結果、25個のうちで15個が $\text{C—H}\cdots\text{OH}_2$ を形成していること、さらに25個すべての分子で、4つの水素結合の他に、15個で見られる $\text{C—H}\cdots\text{OH}_2$ よりも長い「弱い水素結合」を1個以上形成している結果を得た。これらの弱い水素結合が大きな変角振動エネルギーをもたらす原因として、つぎのような理由を予想できる。すなわち、純水中の水分子では1分子当たり2本の $\text{O—H}\cdots\text{O}_w\text{H}_2$ と $\text{O}_w\text{—H}\cdots\text{OH}_2$ を形成して、集合体全体として水素結合のドナーとしての役割とアクセプターとしての役割がほぼ同程度と予想することができる。これに対して、 $\text{C—H}\cdots\text{O}_w\text{H}_2$ を形成している水分子は、 $\text{O—H}\cdots\text{O}_w\text{H}_2$ を形成している場合よりも電子の授受が少なく、多くの電子を分子内に留めることになる。これは水素結合アクセプターとしてのまわりの分子に及ぼす電子の非局在化がもたらすエネルギー安定化の効果が小さくなることに相当する。演者らは、このような分子が高い変角振動バンドに対応すると考え、 $\nu(\text{O—H})$ と $\nu(\text{H—O—H})$ がFig.2Aに見られる変化を示すと考える。

1. Frank, H. S. & Evans, M. W., *J. Chem. Phys.* 13, 507-532 (1945).
2. Jeffrey, G., *An Introduction to Hydrogen Bonding* (Oxford University Press, New York, 1997).
3. Alabugin, I. V., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5973-5987 (2003).
4. Mizuno, K., et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 3972-3978 (2009)

水ダイマーの振動前期解離に対する理論研究

(中央研究院¹, 国立交通大学², 東北大・理³) 峯尾 浩文¹, 藤村 勇一^{2,3}
(Institute of atomic and molecular science¹, National Chiao-Tung Univ.², Tohoku Univ.³) H. Mineo¹, Y. Fujimura^{2,3}

Infrared(IR)-induced predissociation of water is considered to be an important reaction dynamics of water, but due to the complicated structure of the water cluster, direct measurement of the IR induced predissociation rate constant is difficult. Therefore, the water dimer is expected to play an important role as a smallest water cluster to measure the predissociation rate. However, the vibrational predissociation mechanism of hydrogen bonding water cluster is less understood at present stage.

In our work infrared-induced vibrational predissociation (VPD) of water dimer (See Fig. 1) were developed in the adiabatic model and applied to the calculation of the VPD rate constant from a single vibrational level of high-frequency vibrational mode. The vibrational modes of the donor and acceptor H₂O units of water dimer were grouped to high-frequency degrees of freedom and the intermolecular modes were grouped to the low frequency-degrees of freedom in the adiabatic description (Table 1).

The VPD process of water dimer can be classified into two mechanisms: one is the direct mechanism in which the vibrational energy of the high-frequency mode excited directly flows into the final fragment state; the second one is called the sequential mechanism in which the high-frequency vibrational energy is transferred to the final state via resonant intermediate states. A significant contribution of the sequential mechanism for VPD from the bonded OH stretch fundamental of the donor (000)_a + (100)_d to the fragments final state of one-quantum excitation of the bending mode of the donor or acceptor was demonstrated (See Fig. 2). Our calculations for the VPD of water dimer are compared with the results of the quasi-classical calculations performed by Bowman's group [1, 2].

[1] L. C. Ch'ng, A. K. Samanta, G. Czako, J. M. Bowman, H. Reisler, J. Am. Chem. Soc. 134, 15430-15435 (2012)

[2] G. Czako, Y. Wang, and J. M. Bowman, J. Chem. Phys. 135, 151102 (2011)

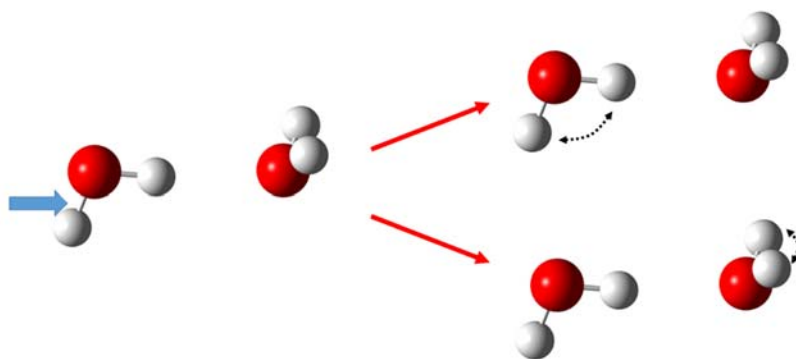


Fig. 1. The VPD process of water dimer from the bonded OH stretch fundamental of the donor $(000)_a + (100)_d$ to the fragments final state of one-quantum excitation of the bending mode of the donor or acceptor.

Intermolecular vibrational modes	1	2	3	4	5	6
Symmetry (C_s)	A''	A''	A'	A'	A'	A''
Frequency [cm^{-1}]	128	141	151	179	351	609
Reduced mass [amu]	1.0705	1.0325	1.5803	2.2927	1.0958	1.0417

Table 1. Low frequency vibrational modes of water dimer calculated by using CCSD level of theory with the basis set aug-cc-pVTZ.

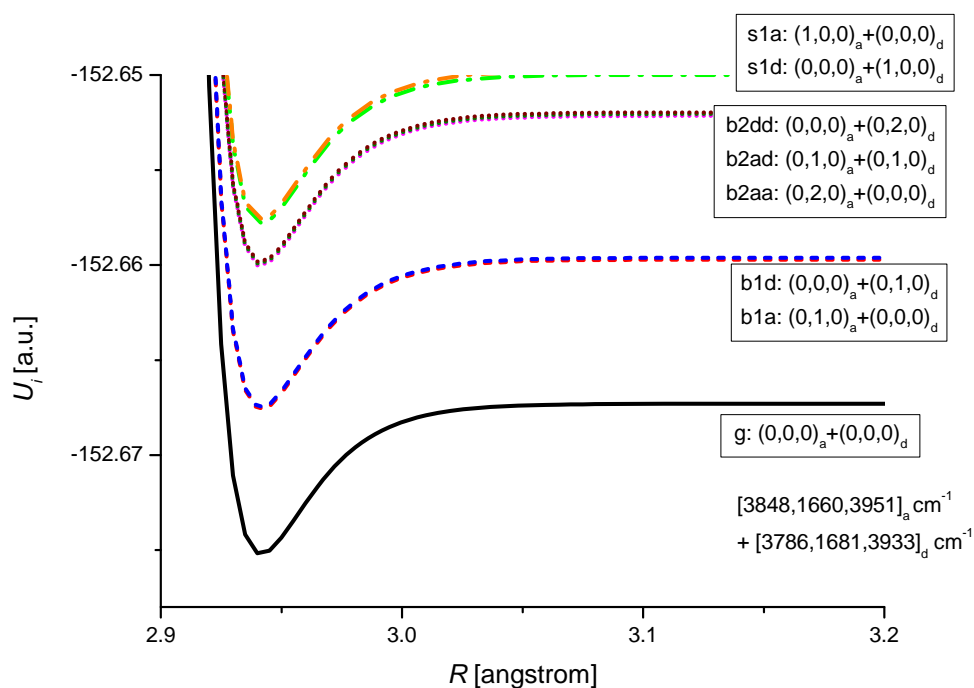


Fig. 2. Adiabatic potential energy curves along the v_5 intermolecular vibrational mode for vibrational predissociation of water dimer.

1B05

非平衡第一原理分子動力学シミュレーションによる

水の超高速振動ダイナミクス

(京大院・理*、マックスプランク高分子研究所 †)

○吉宗聖司* †、Mischa Bonn †、永田勇樹 †

Ultrafast vibrational dynamics of water disentangled by reverse non-equilibrium *ab initio* molecular dynamics simulations

(Kyoto Univ.*, Max-Planck Institute for Polymer Research †)

○Seiji Yoshimune* †, Mischa Bonn †, Yuki Nagata †

Liquid water provides a unique environment for chemical reactions occurring in biological systems and many technological applications, in that water has the distinguishing ability to transfer and dissipate vibrational energy on exceptionally short timescales. The experiments have shown that water's ultrafast vibrational dynamics are intimately connected to its hydrogen bond dynamics. The ultrafast vibrational dynamics of water is significantly connected to its hydrogen-bond dynamics and in fact the spectral diffusion of OH stretch mode in pure H₂O [1] is significantly faster than that of D₂O, presumably because of the intermolecular/intramolecular couplings [2]. However, the mechanism of the acceleration remained unclear.

Recently, we developed an *ab initio* non-equilibrium molecular dynamics (AINEMD) algorithm (Figure 1a) that allows generating non-equilibrium vibrationally excited states at targeted vibrational frequencies. Our AINEMD simulation predicts the spectral diffusion timescale of 140 fs in pure H₂O (Figure 1b), which is in good agreement with the experimental data (180 fs) [1]. The results illustrate that intermolecular energy transfer and the delocalization of the O-H stretch mode are remarkably contributed to the acceleration of the spectral diffusion in H₂O.

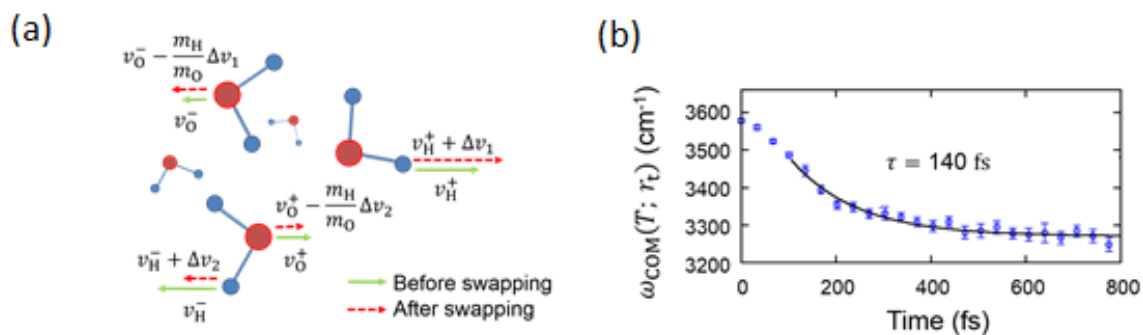


Figure 1: (a) Schematic picture of our NEMD method. (b) Time trace of center of mass frequency of OH stretching mode.

References

- [1] K. Ramasesha, A. Tokmakoff, *et al.* Nat. Chem. **5**, 935 (2013).
- [2] C. P. Lawrence and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **118**, 264 (2003).
- [3] Y. Nagata, S. Yoshimune, C. -S. Hsieh, J. Hunger and M. Bonn, *submitted*.

1B06

温度応答性高分子へのアニオン吸着挙動に対する共存巨大分子の混み合い効果：ランダムコイル-グロビュール転移への影響

(九大院理) ○迫田憲治, 田端大樹, 関谷博

Macromolecular crowding effect on the adsorption of anions to thermoresponsive polymer: its influence on the random coil-globule transition

(Kyushu Univ.) Kenji Sakota, Daiki Tabata, Hiroshi Sekiya

【序論】タンパク質の折り畳みや酵素反応などに関する理解の殆どは、希薄な濃度領域で行われた実験結果に基づいている。しかしながら、細胞内はタンパク質や核酸などの生体高分子で極端に混み合っており、その濃度は 50~400 mg/ml にも達している。生体高分子の混み合い効果は、生化学反応の速度や平衡に重大な影響を与えることが分かっており、細胞内での生化学過程を真に理解するためには、生体高分子の混み合いによる効果を見捨てるわけにはいかない。

ところで、タンパク質水溶液に塩を添加すると、塩析や塩溶が起こることが古くから知られている。今から 100 年以上前、Hofmeister はタンパク質の溶解度に対する塩添加の効果を実験的に調べ、塩の種類によってその効果が大きく異なることを見出した。現在では Hofmeister 系列として知られている塩添加効果の序列は、タンパク質の溶解だけでなく、多くの物理化学的過程、例えば、界面活性剤の相転移や疎水性分子の溶解度などに対しても成り立つことが知られている。しかしながら、Hofmeister 系列の物理的な起源に関しては、いまだに不明な点が多い。

本研究では、巨大分子の混み合い環境下における塩の添加効果に注目した。温度応答性高分子の 1 つであるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) の水溶液は、31°C 付近で下部臨界共溶温度 (LCST) を示すことが知られており、31°C よりも低温側では高分子鎖が広がったランダムコイル状態、高温側ではコンパクトなグロビュール状態になっている (図 1)。PNIPAM におけるランダムコイル-グロビュール転移は、タンパク質の折り畳みや低温変性のモデル系としても注目されており、非常に多くの研究が行われている。そこで今回は、共存巨大分子の混み合いによって、PNIPAM のコイル-グロビュール転移に対する塩添加効果がどのような影響を受けるのかに注目して研究を行った。

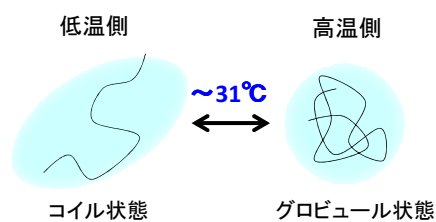


図1 PNIPAMのコイル-グロビュール転移

【実験手法】PNIPAM 水溶液にレーザーを照射しながら水溶液の温度を変化させると、LCST において水溶液からの散乱光強度が増大する。このことを利用して、PNIPAM 水溶液に混み合い分子 (ポリエチレングリコール [PEG])、NaCl および NaSCN を添加したときの LCST を測定した。

【結果および考察】PNIPAM 水溶液および PNIPAM 水溶液に 300 mg/ml の PEG を加えたときの散乱光強度の測定から、PNIPAM 水溶液では 30.9°C、PEG を加えた PNIPAM 水溶液では 17.0°C でコイル-グロビュール転移が生じていることが分かった。つぎに、PNIPAM のコイル-グロビュール転移に対する塩添加効果を調べた。図 2 の横軸は NaCl もしくは NaSCN の濃度、縦軸は塩を加えていないときと塩を加えたときの転移温度差 (ΔT_{cp}) を表わしている。NaCl の場合、混み合い分子の有無によらず、塩濃度が増加するに従って転移温度が同じように低下している (図 2(a))。この結果は、NaCl と混み合い分子の添加効果が、ほぼ独立していることを意味する。一方、NaSCN

の場合、転移温度曲線が混み合い分子の有無によって、その形を大きく変えることが分かった (図 2(b)).

PEG を添加していない PNIPAM 水溶液に対する塩添加効果は、Cremer らによって詳しく調べられており、転移温度曲線は以下の式で再現できることが明らかにされている。

$$\Delta T_{cp} = c[M] + B_{max}[M]e^{-b[M]}/(K_D + [M] e^{-b[M]}) \quad (1)$$

ここで、 $[M]$ は塩の濃度である。式(1)の第1項は、転移温度が塩濃度に対して線形に変化する効果を表わしている。一方、第2項は、Langmuir 型の吸着曲線と同じ形をしており、PNIPAM にアニオンが吸着することによる転移温度の変化を表わしている。ここで、 K_D は PNIPAM とアニオンの解離平衡定数、 B_{max} はアニオンの吸着率を転移温度変化に変換する係数 (正の場合は温度上昇) となっている。式(1)を用い

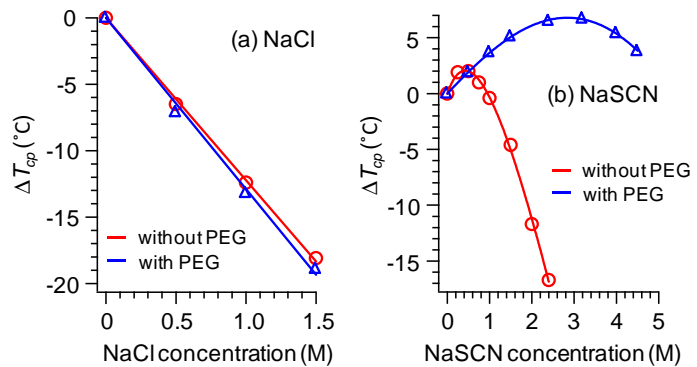


図2 塩濃度に対するPNIPAMの転移温度曲線。○, △は実験データ。実線は式(1)のフィッティング結果。

て図 2 の NaSCN の実験データをフィッティングした結果、PEG の有無によらず B_{max} は正の値をとるが、PEG の添加によって B_{max} は 4.5 倍に増大することが分かった。よって、混み合い環境下で PNIPAM に吸着した SCN は、より大きな転移温度の上昇を引き起こす。また、混み合い分子を添加した PNIPAM 水溶液の比誘電率を測定したところ、水に比べて比誘電率が約 35% 低下していることがわかった。

木下らは、分子性流体用積分方程式理論と形態熱力学的アプローチを組み合わせることによって、タンパク質の折り畳みの駆動力が、折り畳みに伴うタンパク質周囲の排除体積の減少による水の並進エントロピー利得にあることを明らかにした。PNIPAM が示すコイル-グロブユール転移の駆動力に関しては、まだはっきりとしたことが分かってないが、木下らの研究を参考にとすると、その駆動力が排除体積効果に起因する水の並進エントロピー利得にある可能性が高い。これを作業仮設して採用すると、 B_{max} が正の値をとる理由、及び、混み合い環境において B_{max} が約 4.5 倍に増大する理由は次のように考えられる。PNIPAM のコイル-グロブユール転移に伴って排除体積の減少と水の並進エントロピー利得が生じるが、SCN が PNIPAM に吸着している場合は、転移に際して SCN 同士の静電反発も生じる。この場合、静電反発を出来るだけ避けつつ排除体積を小さくしようとするので、SCN が吸着していない (= 静電反発がない) 場合と比べて排除体積の減少幅は小さくなり、並進エントロピー利得も小さくなる。この並進エントロピー損失は、転移温度を上昇させることによって補償することが可能であるため、吸着率と転移温度変化の変換係数である B_{max} は正の値となる。また、混み合い環境では、溶液の比誘電率が低いため、SCN 同士の静電反発が更に強まる。このため、転移に伴う排除体積の減少幅は更に小さくなることから、並進エントロピー損失が更に大きくなり、転移温度の上昇幅が大きくなる。すなわち、混み合い環境での B_{max} は更に大きくなると考えられる。

当日は、紙面の都合で議論出来なかった点も含めて発表する。

1B07

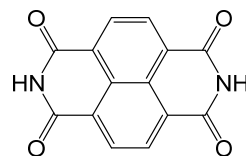
ナフタレンジイミド誘導体アニオンラジカルの溶液 ESR スペクトル

(阪市大院理) ○佐藤和信、荒木透、鈴木修一、豊田和男、
塩見大輔、岡田恵次、工位武治

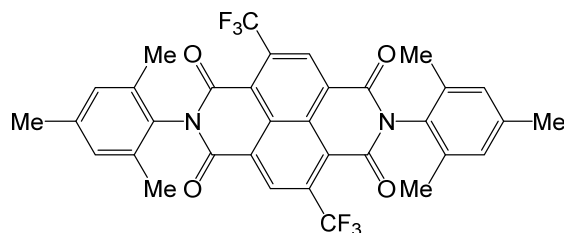
A solution ESR study of an anion radical from a naphthalene diimide derivative

(Graduate School of Science, Osaka City Univ.) ○Kazunobu Sato, Tohru Araki, Shuichi Suzuki, Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, Keiji Okada, and Takeji Takui

【序】ナフタレンジイミドは、電子受容性が高く、電子ドナー分子との組み合わせることができるため、電荷移動錯体や有機伝導体の構成要素としてよく用いられる。また、電子ドナー分子との間で電荷分離状態を作ることが知られており、n型半導体や太陽光発電素子の基本要素として応用が期待されている。鈴木、岡田らは、トリフェニルアミン、ナフタレンジイミド/ジイミド、白金錯体の3種で構成される分子系を用いて光電荷分離状態の生成し、太陽電池への応用が可能であることを示した[1]。また、Wasieliskiらは、トリフルオロメチル(CF₃)基の導入がNDIの電子受容性を高め、有機エレクトロニクス、太陽光発電の新しいドナー-アクセプター系となりうることを報告している[2]。分子研の江らは、フタロシアニンをナフタレンジイミドで架橋することにより、Covalent Organic Framework(COF)と呼ばれる共有結合を介した有機構造体(多孔体)を開発し、長寿命電荷分離状態の生成に成功した[3]。本研究では、CF₃基とトリメチルフェニル基を導入したナフタレンジイミド誘導体 **1** を還元して得られる安定なアニオンラジカル **1⁻** に着目し、電子状態・分子構造の解明を目的として、溶液 ESR スペクトルの測定を行った。



ナフタレンジイミド (NDI)



ナフタレンジイミド誘導体 **1**

【実験】アルゴン雰囲気下、溶媒にブチロニトリルを用いて中性分子 **1** をデカメチルコバルトセンで還元することにより **1⁻** を発生させ、ESR 試料管に封入した。ESR 測定は、ブルカーバイオスピ社製 Eleksys E500 分光器(Xバンド)で、高感度 cw ESR 共振器 (ER4122) を用いて行った。液体窒素温度コントローラを用いて 200~360 K の温度領域で温度可変 ESR スペクトルを観測した。

【結果と考察】図 1 に 200 K で観測した **1⁻** の ESR スペクトルを示す。ナフタレンジイミド骨格部分に属する 4 個の等価なフッ素核による大きな超微細結合分裂が、さらに細かく分裂したスペクトルパターンを示した。ESR スペクトルのシミュレーションを行うことにより、分子内に属するフッ素核(6 個)、窒素核(2 個)、及び水素核(2 個)の超微細結合定数を決定し、密度汎関数法を用いた分子軌道計算の結果と比較した。

実験値と最適化構造を用いた計算値はよく一致することから、トリメチルフェニル基とナフタレンジイミド平面は大きくねじれ、 $1^{\cdot-}$ のスピ電子密度はナフタレンジイミド骨格部分のみに非局在化していることがわかった。また、 CF_3 基のフッ素核が等価に観測されないことから、室温以下の低温では2つの CF_3 基が自由に回転していないことを示している。温度を上げていくと、 $1^{\cdot-}$ の ESR スペクトルに線幅交替が生じ、連続的なスペクトルの変化が観測される。360 K の高温領域では等価な6個のフッ素核に由来するスペクトルパターンを示した。これは、高温領域において2つの CF_3 基の高速回転により、フッ素核の超微細結合定数が平均化された結果として生じたものである。 $1^{\cdot-}$ の CF_3 基(2個)の回転をフッ素核スピン間の交換の重ね合わせとして考慮することにより、ESR スペクトルの温度依存性に見られる線幅交替の動的スペクトル変化を考察した。サイト交換速度 k が、大きなフッ素核の超微細結合定数 F_a と同程度の場合に、結合交替に部分的な広幅化が生じ、実際に観測されるスペクトル変化をよく説明する。線幅交替スペクトルのシミュレーションより、各温度での交換速度 k を決定した。発表では、ESR スペクトルの温度依存性より得られるスピン交換速度と CF_3 基の回転障壁に関する考察を含め、 $1^{\cdot-}$ の電子状態について報告する。

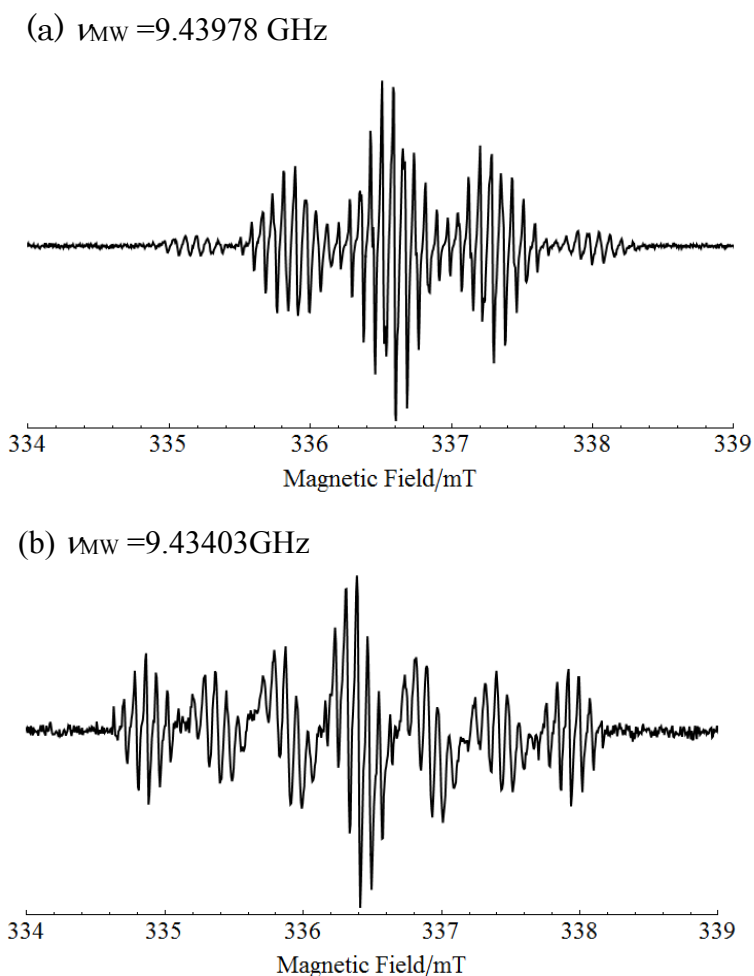


図1 200 K(a)及び360 K(b)で観測された $1^{\cdot-}$ の ESR スペクトル

(文献)

- [1] S. Suzuki, K. Okada et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, pp.8088-8094 (2013).
- [2] V. V. Roznyatovskiy, M. R. Wasieleski et al., *Org. Lett.*, **16**, pp.696-699 (2014).
- [3] S. Jin, X. Ding, D. Jiang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, pp.2017-2021 (2013).

【序】量子化学計算(QM)と分子力場計算(MM)を統合する優れた方法である ONIOM (Our own *N*-layered Integrated molecular Orbitals and molecular Mechanics) 法が諸熊ら[1]により提案されている。一方、分子動力学(MD)シミュレーションが化学系の動的な性質を記述する方法として注目を集めている。特に on-the-fly MD(直接動力学)シミュレーションではポテンシャルエネルギーと力は各時刻における *ab initio* 計算により与えられ、ONIOM 法を用いた MD シミュレーション (ONIOM-MD)も行われている。溶液系での MD シミュレーションは無限個の溶媒分子を考慮する必要があり、古典 MD 法では、有限系をそのレプリカで囲むことにより無限系を再現する方法である周期境界条件(PBC)が用いられる。PBC においては長距離の静電相互作用の取り扱いが問題になるが、その優れた方法の 1 つに Ewald 和法が挙げられる。また、それを高速化する方法として Darden らにより particle-mesh Ewald 和(PME)法[2]が提案されている。

我々は PME 法を ONIOM 法に適用し(PME-ONIOM)、更に周期境界条件における ONIOM-MD に適用した(PME-ONIOM-MD)。特に溶媒効果の非断熱遷移に与える影響について調べるため、*t*Zt-penta-3,5-dieniminium カチオンのメタノール溶液中における非断熱 MD シミュレーションを行った。*t*Zt-penta-3,5-dieniminium (PSB3)は Retinal protonated Schiff base(RPSB)のモデル分子であり、溶液中ではタンパク中に比べ非断熱遷移が遅いことから PSB3 の溶液中における非断熱遷移の過程には障壁があると予測されており、溶液の取り扱い方が重要になると考えられる。メタノール溶液中において蛍光寿命と励起状態の寿命はそれぞれ 4 ps[3]と 10 ps[4]である。

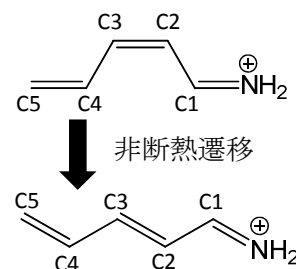


図 1. PSB3 の異性化経路

【理論】電氣的に中性な直方体のセルを考える。はじめに系を 3 つの層に分割する(図 2)。A と B は粒子を表し、各粒子の電荷と座標をそれぞれ q_A と q_B 、 \mathbf{r}_A と \mathbf{r}_B とおく。PBC では系全体のエネルギーは

$$U = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{q_A q_B}{r_{AB}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{N} \neq \mathbf{0}} \sum_A \sum_B \frac{q_A q_B}{r_{ABN}}$$

と定められる。ここで、 \mathbf{N} はセルの格子ベクトルであり、 \mathbf{r}_{ABN} は粒子 $A \in R$ と $B \in I$ の距離、すなわち $\mathbf{r}_{ABN} = |\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A - \mathbf{N}|$ である。第 1 項は有限のクラスターモデルからのエネルギーの寄与であり、A と B は R に

属す($A, B \in R$)。この項を従来の ONIOM 法の表式で置き換える。一方、第 2 項は Image 層からの寄与であり、この部分は Ewald 和法により求めた静電相互作用から、 $\mathbf{N} = \mathbf{0}$ の項を除くことにより求める。非断熱分子動力学計算には朱-中村 Trajectory surface hopping(ZN-TSH)法[5]を用い、各時刻での非断熱遷移確率の計算と MD の実行のために ONIOM-PME 法を ZN-TSH 法に適用する。

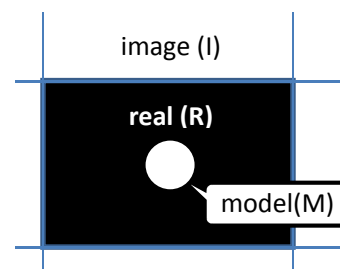


図 2. PME-ONIOM 法における系の 3 層への分割

【計算方法】PME-ONIOM 法において QM 計算と MM 計算を統合するためのインターフェースとして Gaussian 09 プログラムパッケージを使用した。実際の QM 計算については MOLPRO 2012.1 量子化学計算プログラムパッケージを使用した。QM 計算は状態平均完全活性空間(6e,6o)自己無撞着場(SA-CASSCF)法を用い、基底関数には MIDI4*を使用した。MM 層の計算は general AMBER force field(GAFF)を用い、制限静電ポテンシャル(RESP)法により得られた電荷を使用した。分子力場の作成は AMBER 9 プログラムパッケージから使用できる ANTECHAMBER を使用した。非断熱 PME-ONIOM-MD シミュレーションは NVE アンサンブル条件下で行った。

ZN-TSH 法による MD 計算における初期座標は予め AMBER プログラムパッケージを用いて行った MD シミュレーションの最終構造を使用した。初期運動量は 300 K の Maxwell 分布に従う乱数により決定した。各時刻でのポテンシャルエネルギーと力は前述した PME-ONIOM 法により、非断熱結合要素の計算は ONIOM 法によりそれぞれ求めた。核座標の時間発展は時間刻みを 0.5 fs とする速度 Verlet 法により、異性化が終わるか 10 ps が経過するまで行った。

【結果と考察】2 つの異なる非断熱遷移の経路が発見された。1 つは C1-C2=C3-C4 の回転を伴うもの(channel 1)であり、他方は H-N=C1-C2 の回転(channel 2)によるものであった。 S_1 状態に残っている古典軌道の数と、channel 1 及び channel 2 を経由し非断熱遷移した古典軌道の数を図 3 に示した。 S_1 状態に残っている古典軌道の数に二重指数関数

$$y = N_1 \exp\left(-\frac{(t-t_{1,1})}{t_{2,1}}\right) + N_2 \exp\left(-\frac{(t-t_{1,2})}{t_{2,2}}\right)$$

に最小二乗法にあてはめ、PSB3 の溶液中における S_1 状態の寿命を計算した。ここで N_1 と N_2 は channel 1, 2 の古典軌道の数であり、10 ps 経過した後の古典軌道を実際に数え、 $N_1=16$ 、 $N_2=32$ とした。また、 $t_{1,1}$ と $t_{1,2}$ は各 channel の待ち時間、 $t_{2,1}$ と $t_{2,2}$ は時定数を表しており、我々は寿命を $t_{1,1}+t_{2,1}$ 及び $t_{1,2}+t_{2,2}$ により定めた。その結果 channel 1 と channel 2 の寿命はそれぞれ 3.902 ps と 75.93 fs であった。この結果は El-Sayed らにより測定された C=C 回転の寿命 3.5 ps[4]とよく一致し、また、短い方の寿命は同じく El-Sayed らにより測定された速い時定数 90 fs とよく一致した。比較のために PME 法の代わりに minimum-image 法を用いて計算した結果、C=C 回転の寿命は 0.3685 ps であり、C=N 回転の寿命は 54.02 fs であった。この結果は Ewald 和法が非断熱遷移の計算に必要であることを示している。

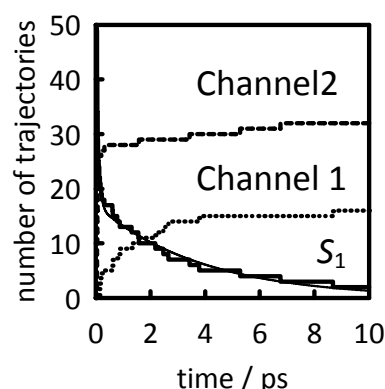


図 3. 各 channel を通過して非断熱遷移した古典軌道と、 S_1 にある古典軌道の数随時間変化

【参考文献】

- [1] L. W. Chung, H. Hirao, X. Li, K. Morokuma, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **00**, 1-24 (2011).
- [2] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089-10092 (1993).
- [3] H. Kandori, H. Sasabe, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 126-172 (1993).
- [4] S. L. Logunov, L. Song, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **100**, 18586-18591 (1996)
- [5] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition, World Scientific, Singapore, 2012.

1B09

溶液中での 1,3-シクロヘキサジエン/1,3,5-ヘキサトリエン間 光異性化反応に対する理論的研究

(上智大院・理工¹,個人²)○太田亜由美¹, 小林理¹, 石田俊正², 南部伸孝¹

Theoretical study of photoisomerization reaction between 1,3-cyclohexadiene and 1,3,5-*cis*-hexatriene in liquid phase

(Sophia Univ.¹, Individual²)○Ayumi Ohta¹, Osamu Kobayashi¹, Toshimasa Ishida², Shinkoh Nanbu¹

[Introduction]

Photoisomerization between 1,3-cyclohexadiene (CHD) and 1,3,5-*cis*-hexatriene (HT) has attracted great interest as the representative model-system of photochromic molecules like diarylethenes. It is well known that the reaction mechanism is governed by the nonadiabatic transition between the electronic ground state (S_0) and the excited states. The product-branch occurs at conical intersection (CoIn), and the branching ratio is about 50:50. Simple photoisomerization has been experimentally investigated both in gas phase [1,2] and in liquid phase [3,4]. Quantum chemical dynamics have been carried out with two-dimensional reaction model in Jacobi coordinates by Tamura et al [5]. However, the used two-dimensional model is still open to question about whether or not this simple model is reasonable to describe the photochromic process. Additionally quantum chemical dynamics in liquid phase have not been investigated.

[Methods]

The photoisomerization reaction in liquid phase was composed of quantum mechanics (QM) and molecular mechanics (MM) models; the CHD molecule was treated as a centered QM part in a whole system and also solvent molecules as a surrounding MM part. Hexane and ethanol were employed as solvent. The *ab initio* method for the QM part was at complete active space 2nd perturbation (CASPT2) levels with cc-pVDZ basis set. Trajectory Surface Hopping (TSH) method [6] with Zhu-Nakamura formula [7] was employed to treat the nonadiabatic transition. Semiclassical dynamics of the photoisomerization was carried out based on the full-dimensional model which consists of 42 degrees of freedom.

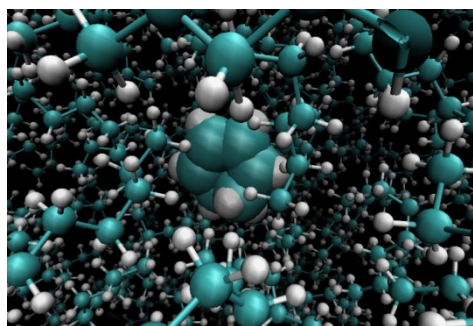


Fig.1 CHD in hexane solvent

[Result]

Photoexcitation in liquid phase was explored for the cases of S_1/S_2 excitations. Fig.2 shows the typical trajectory decaying from S_2 in hexane. The solid line means the state that molecule is staying in at the moment and the dotted line are nearby states. The blue, red and green lines represent that the potential energies of S_0 , S_1 and S_2 states. The black circle describe when nonadiabatic transition

happens. In the case of hexane solution, the decay times from S_1 and S_2 state were respectively found to be 111 and 93 fs. The nonadiabatic transition from excited states took a longer lifetime than our result in gas phase and weaker energy-fluctuation than gas phase was observed. On the other hand, nonadiabatic coupling vectors when the trajectory passed through each CoIn were revealed as same vectors in gas phase: the

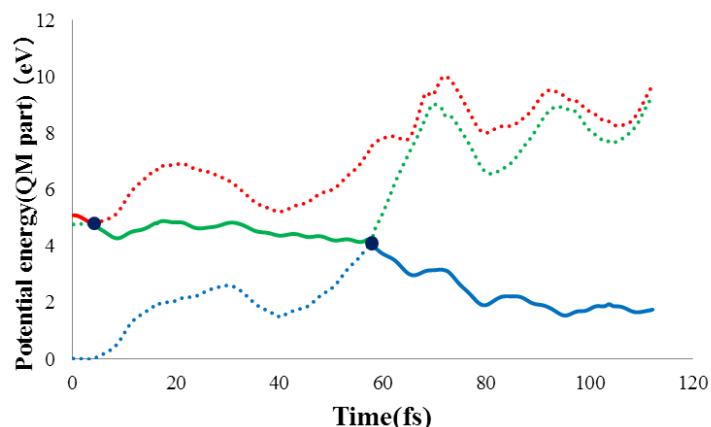


Fig.2 The result of the typical trajectory in hexane

C2-C3-C4 bending motion at S_2 - S_1 CoIn and the Kekulé type vibrational mode at S_1 - S_0 CoIn.

The solvent effect on the nonadiabatic dynamics was found by comparing results in hexane solvent with in ethanol solvent. S_2 became a more adjacent state to S_1 in ethanol solvent than in hexane solvent, and then the feature of excited state lifetime that is different from hexane solvent was observed.

[Reference]

- [1] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuß, W. E. Schmid, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 172 (2009).
- [2] J. L. White, J. Kim, V. S. Petrović, P. H. Bucksbaum, J. Chem. Phys. 136, 054303 (2012).
- [3] E. C. Carroll, B. J. Pearson, A. C. Florean, P. H. Bucksbaum, R. J. Sension, J. Chem. Phys., 124, 114506 (2006).
- [4] S. Lochbrunner, W. Fuss, W. E. Schmid, K.-L. Kompa, J. Phys. Chem. A, 102, 9334 (1998).
- [5] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, J. Chem. Phys. 124, 084313 (2006).
- [6] J. C. Tully, R. K. Preston, J. Chem. Phys, 55, 562 (1971).
- [7] H. Nakamura, Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications, 2nd Edition (World Scientific, Singapore, 2012)