

3P091

水-牛血清アルブミン-トレハロース三成分系の熱力学的安定性

(日大院総合基*, 日大文理**, 大阪大院理***)

○高柳 匡秀*, 杉本 隆之**, 名越 篤史***, 藤森 裕基*

Thermodynamic stability of water - BSA - trehalose system

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*, College of Humanities and Sciences, Nihon University**, Graduate School of Science, Osaka University***)

○Masahide Takayanagi*, Takayuki Sugimoto**, Atsushi Nagoe***, Hiroki Fujimori*

【緒言】

自然界には、クリプトビオシス現象(極度な乾燥状態において一部の生物が身につけた代謝を行わず、永久的休眠状態で生き続けることが可能な特性)をもつネムリユスリカという昆虫が存在する。ネムリユスリカは乾燥時、水に代わって生体成分を保護するためにトレハロースを体内に蓄積する。しかし、この機構については詳しくわかっていない。そこで本研究では、水-タンパク質系と水-タンパク質-トレハロース系の変性温度を示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)を用いて測定し、タンパク質の変性におけるトレハロースの役割を明らかにすることを試みた。また、変性剤である塩酸グアニジンがタンパク質内部の水素結合と競合することで変性を促進する効果との比較も行った。

【実験】

試料：試料タンパク質として Jackson ImmunoResearch 社製ウシ血清アルブミン(BSA)を用いた。0~20 wt%の BSA 水溶液試料を調製し、15 wt%トレハロース水溶液および 5 wt%塩酸グアニジン水溶液を溶媒として用いた 0~20 wt%の三成分系 BSA 溶液試料を調製した。測定に用いた試料は、変性の不可逆性を考慮し、1 測定につき 1 回のみを使用した。

DSC 測定：DSC 測定は PerkinElmer 社製・DSC8500 を用いた。それぞれの濃度で温度範囲は 60 °C~95 °C、昇温速度は 5 °Cmin⁻¹ で測定を行った。

【結果・考察】

図 1 は BSA の熱変性に伴う熱容量変化を示す。図 1 より、試料タンパク質 BSA の熱変性は吸熱反応であり、温度上昇に伴って熱容量が変化してブロードなピークが観測された。変性温度はピークトップをとり、それに対応する温度を変性温度とした。

図 2 は 0~20 wt%で調製した二成分系水-BSA の変性温度変化、三成分系水-BSA-15 wt%トレハロースの変性温度変化および三成分系水-BSA-5 wt %塩酸グアニジンの変性温度変化の比較を示す。図 2 より、BSA-トレハロース水溶液の変性温度変化は BSA 水溶液の変性温度変化と比較して約 2 °C高温側にシフトし、トレハロースによるタンパク質変性の緩和効果が示された。また、それに反して BSA-塩酸グアニジン水溶液の変性温度変化は約 8 °C低温側にシフトし、塩酸グアニジンによるタンパク質変性の促進効果も示された。さらに、15 wt%トレハロース水溶液を溶媒として加えた BSA 溶液の高濃度部分(15~20 wt%)と低濃度部分(0~10 wt%)

の変性抑制効果に変化は見られなかった。仮にトレハロースが BSA を被包し、変性を制限しているであれば高濃度部分において BSA を被包しきれなくなり、その効果が弱まることが予想される。しかし、その可能性は低いことから、溶媒の粘度が上がったことによりタンパク質の変性を抑制しているのではないかと考えられる。

図 3 は、4 つの異なる溶媒において同濃度の BSA 水溶液の変性温度変化を示す。なお、BSA 混合水溶液 A の溶媒は、トレハロース：塩酸グアニジン：水=1：1：98 のモル比で混合したものである。図 3 より、互いに逆の効果を示すトレハロースと塩酸グアニジンを同じ溶媒に加えることで、変性の促進効果と抑制効果が互いに相殺されることが見出された。

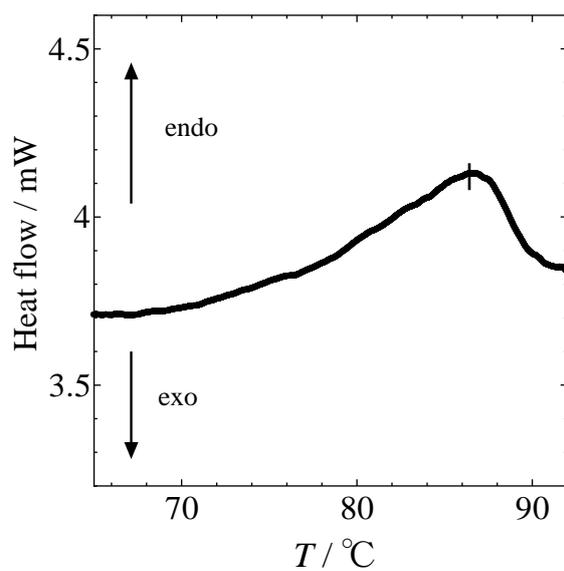


図 1. 19wt%BSA 水溶液の DSC 測定結果.

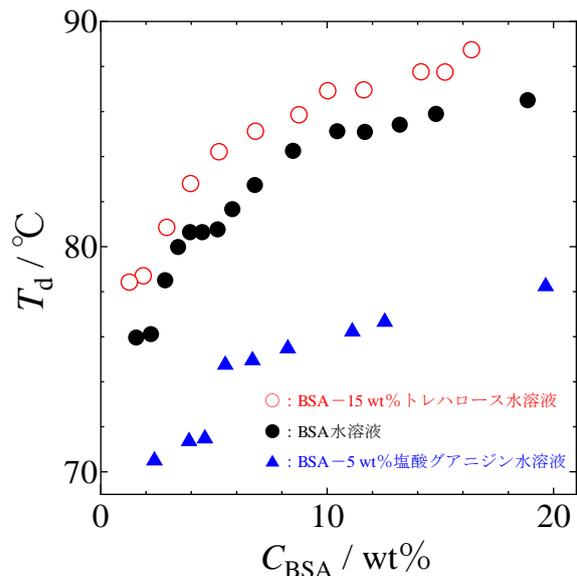


図 2. 各溶媒中の BSA の変性温度の BSA 組成依存性.

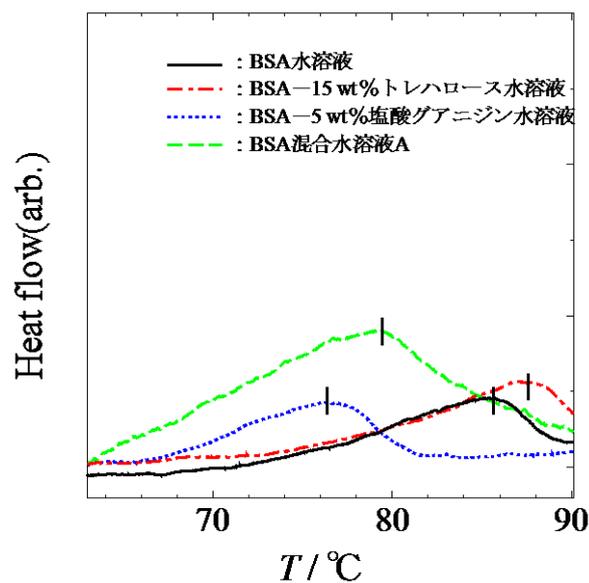


図 3. 四つの各溶媒における同濃度(11 wt%)の BSA 水溶液の DSC 測定結果.

3P-092

非対称開殻一重項分子系の動的第二超分極率についての理論研究

(阪大院基礎工) ○中野 雅由

Theoretical study on dynamic second hyperpolarizabilities of asymmetric open-shell singlet molecular systems

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Masayoshi Nakano

【序】我々は、量子化学に基づく理論解析から、一重項分子系の基底状態及び励起状態に関する諸物性量が、その系の一重項開殻性（有効結合性）の指標であるジラジカル因子と強く相関し、通常の閉殻系や完全開殻系に比べて、化学的・物理的な外部刺激に対して電子状態が揺らぎやすく、顕著な応答-例えば巨大な非線形光学応答-を示すことを明らかにした[1]。最近、いくつかの实在の開殻一重項分子系の二光子吸収断面積（非線形光学効果の一つ）の測定から我々の理論の妥当性が実証された[2]。前回の発表では、この理論を非対称電荷分布をもつ系に拡張し、二次非線形光学効果の分子レベルでの起源である第一超分極率 β について、非対称性に対する依存性について明らかにした[3]。今回は、三次非線形光学効果の起源である動的第二超分極率 γ について検討する。これまでの理論では非共鳴領域でよい近似となる外場振動数依存性のない静的な超分極率を主に取り扱ってきたが、実際の第三高調発生(THG)などの非線形分光実験においては、外場振動数依存の動的超分極率を考慮する必要がある。そこで、本研究では、THG の $\gamma(\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega))$ について、系の光学許容第一励起状態に対する三光子（近）共鳴領域の γ のジラジカル因子依存性や非対称性依存性を静的 γ の場合と比較することにより、これまでの理論の（近）共鳴領域の非線形光学応答に対する適用性について議論する。

【モデル】非対称開殻分子モデルとして、最も単純な2サイト2電子2軌道モデル ($A^{\cdot}-B^{\cdot}$) を考慮する。まず、各サイトの原子軌道を用いて、2サイト対称系の解 g （結合性軌道）、 u （反結合性軌道）をつくり、これから局在化自然軌道(LNO)として a 、 b をつくる。 $M_S = 0$ の場合の基底として $\{|a\bar{b}\rangle, |b\bar{a}\rangle, |a\bar{a}\rangle, |b\bar{b}\rangle\}$ を使ってハミルトニアン行列を構築する。ここで、下記の無次元化パラメータを導入する[3]。

$$\frac{|t_{ab}|}{U} \equiv r_t (\geq 0), \quad \frac{2K_{ab}}{U} \equiv r_K (\geq 0), \quad \frac{h}{U} \equiv r_h (\geq 0), \quad \frac{U_a}{U_b} \equiv r_U (\geq 0), \quad \left| \frac{t_{ab(aa)}}{t_{ab(bb)}} \right| \equiv r_{tab} (\geq 0) \quad (1)$$

ここで、 h はコアハミルトニアンの差 ($h_{bb} - h_{aa} \geq 0$ と定義)、 U_a 、 U_b は各々オンサイト (U_{aa} 、 U_{bb}) から隣接サイト (U_{ab}) クーロン反発を引いた有効クーロン反発積分、 U はその平均、 K_{ab} は交換積分、 $t_{ab(aa)} (= \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle)$ 、 $t_{ab(bb)} (= \langle a\bar{b} | \hat{H} | b\bar{b} \rangle)$ はトランスファー積分、 t_{ab} はその平均を表す。解から求められる系の無次元化物理量（エネルギーについては U 、長さについては有効ジラジカル間距離 $R \equiv R_{bb} - R_{aa}$ で無次元化）はこれらの

パラメータの関数として表される。式(1)の r_h , r_U , r_{lab} は非対称性を決定するパラメータであるが、本研究では、簡単のため非対称性は r_h のみにより決定されるとする（すなわち、 $(r_U, r_{lab}) = (1, 1)$ ）。ここで、 r_i は対称系の場合はジラジカル因子 y で表されるので、これを擬ジラジカル因子 y_s （今回は非対称系であるが、そのときの r_i をもつ仮想的な対称系を考慮したときのジラジカル因子）と定義する[3]。また、 r_k は通常小さい場合が多いので、近似的に $r_k = 0$ の場合を扱う。以上より、系の無次元化物理量（例えば、励起エネルギーや遷移モーメント、双極子モーメント）は、 (y_s, r_h) により記述される。非対称性がある場合のジラジカル因子 y_A は、自然軌道のLUNOの占有数により定義され、 y_s とは異なる。以前の研究から明らかのように、中間の y_s 領域で非対称性が増大すると、 y_A は顕著に低下する。さらに非対称性が大きくなり、基底状態がイオン性になると $y_A = 0$ となる[3]。

【結果】THG 第二超分極率 γ は時間依存摂動論により求める。非対称系の静的 γ は、非対称性が大きく（ r_h が1に近く）なるにつれて y_s が比較的大きな領域で極大値をもつようになるが、三光子共鳴領域においても、共鳴増大による γ 値の増大以外は、このジラジカル因子依存性は定性的には変わらないことがわかった。図1は、非対称性 r_h の増加に伴う γ 値（実部）の変化を静的な場合(a)と三光子共鳴近傍の場合（無次元化第一励起エネルギーの0.3倍の振動数）(b)についてプロットしたものである。両者の比較から、近共鳴領域においても、共鳴増大による γ 値の増大以外は、非対称性依存性の定性的な振る舞いや y_s の増大に伴う γ 値の変化の大きさの増大などの点で良く似ていることが判明した。以上より、静的な場合について得られた三次非線形光学物性のジラジカル因子依存性や非対称性依存性は、（近）共鳴領域においても成り立つことがわかった。詳細は当日報告する。

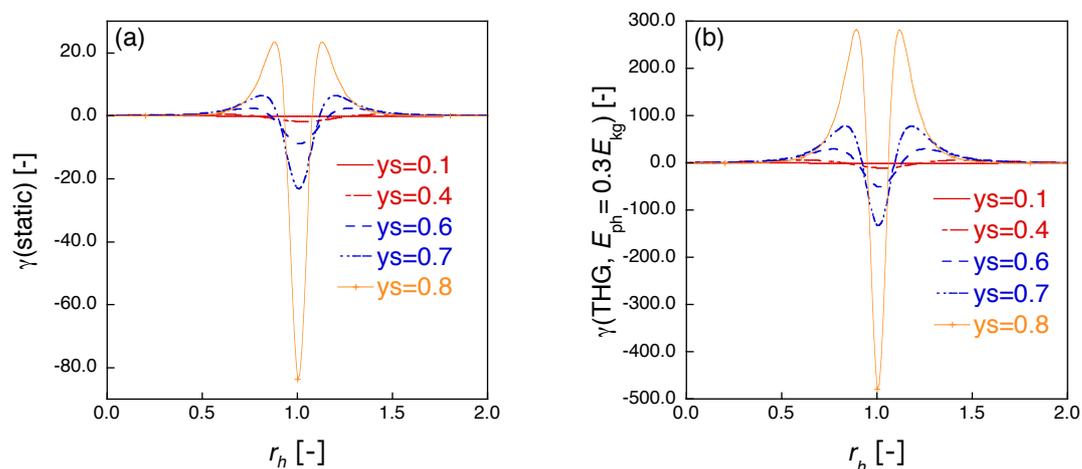


図1. 静的 γ (a)と動的 γ (THG, 三光子近共鳴領域) (b)の各擬ジラジカル因子 y_s における非対称性(r_h)依存性

【参考文献】

- [1] (a) M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (b) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (c) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). (d) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012). [2] (a) K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 19, 3544 (2007) (b) K. Kamada et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 232 (2013). (c) C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). (d) Z. Sun, et al. *J. Mater. Chem.* **22**, 4151 (2012). [3] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).

3P093

水-アセトニトリル溶液における CN 結合伸縮振動の周波数の環境依存性
(京都大院・理¹, UHH, MPSD, CFEL²) ○植野 正嗣¹, 長谷川 太祐¹, Huse Nils²

Dependence of the CN-stretching frequency on the environment in water-acetonitrile mixture

(Kyoto Univ.¹, CFEL²) ○Seiji Ueno¹, Taisuke Hasegawa¹, Nils Huse²

【序】アセトニトリル (AcCN) はニトリル基の窒素原子上に非共有電子対を持ち、水分子の水素原子と水素結合を生成する。AcCN 分子の CN 結合伸縮振動の IR/Raman 分光における周波数は水溶液中では青方遷移することが確かめられている^{[1][2]}。また IR シグナルのピークについて、2 次微分を計算することでピーク内に構造が 2 つあることが確認されている^[3]。

我々は理論計算を用いてピークに構造を形成する分子内・分子間構造を調査する。

古典 MD を用いてクラスタの構造を得て各クラスタにおいて電子状態計算を行い、それぞれの構造での電場・水素結合の結合係数・伸縮振動の振動数のサンプルを得る。そのマッピングから AcCN 分子の環境に周波数がどの程度依存しているかを評価する。また古典 MD からマッピングを用いて IR スペクトルを計算する。そしてそれらに基づいて、AcCN 水溶液におけるクラスタ構造を分類する。

【計算】水と AcCN の等モル溶液系を古典ポテンシャルの MD で再現した。ポテンシャルパラメータとして、水は Flexible SPC/E、AcCN には 6 点モデル^[4]を用いた。300 K に設定した NVT アンサンブルを用いて、その MD トラジェクトリからランダムにクラスタ構造を抽出した。中心の AcCN 分子を含めた周囲の数分子を量子化学計算 (B3LYP/6-31+G(2d,p)) で解析した。それ以外の分子は、量子化学計算において有効な電場を形成する点電荷としてみなすことでその効果を考慮した。

クラスタ解析において、中心となる AcCN 分子について構造最適化後、CN 結合伸縮振動の周波数付近の 2300 cm^{-1} 前後の周波数を持つ基準振動の座標上で Schrödinger 方程式を解いた。これらのデータから基底状態から第一励起状態への周波数 ω 、遷移双極子モーメント $\mu_{01} = \langle 0 | \mu | 1 \rangle$ と、中心 AcCN 分子以外の原子を点電荷としたときのニトリル基の原子上での電場

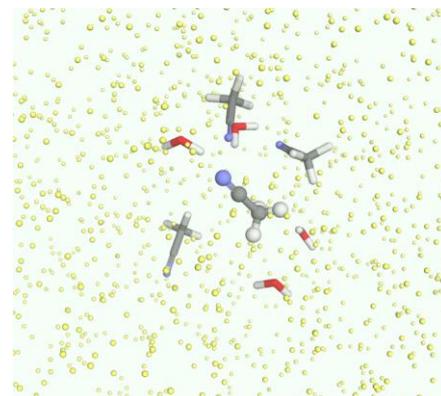


図 計算されるクラスタの概形

¹ Beth. A. Lindquist, Kristina E. Furse and Steven A. Corcelli (2009). Phys. Chem. Chem. Phys., **11**, 8119-8132.

² Francesco Muniz-Miranda, Marco Pagliai, Gianni Cardini and Roberto Righini, (2012) JCP, **137**, 24450

³ Tee, E. M., Awichi, A., & Zhao, W. (2002). JPC A, **106**(29), 6714-6719.

⁴ Nikitin, A. M., & Lyubartsev, A. P. (2007). Journal of Computational Chemistry, **28**(12), 2020-2026.

E_N, E_C を計算した。これらの計算を多数のクラスタ構造上で行い、電場の 2 次式としてフィッティングを行った。

こうして得られた $\omega(E_N, E_C)$, $\mu_{01}(E_N, E_C)$ から、Auer らの方法⁵に基づいて、CN 伸縮振動のピーク付近の領域の IR スペクトルを計算した。

【結果と考察】 図 1 は電場 E_N と周波数 ω の散布図である。これらのデータについて、2 次の多項式で回帰させた近似式 $\omega(E_N, E_C)$ と数値計算で得られた各クラスタの周波数 ω との相関係数を求めると、電場 $\omega(E_N, E_C)$ と ω は 0.9177 であった。また、量子化学計算において中心 AcCN 分子以外は点電荷として計算した場合の結果を図 2 に示す。この図 2 より、CN 伸縮周波数は電場にのみ依存することが分かる。このマッピングにより得られた IR スペクトルを図 3 に示す。

また、古典 MD 中の各時刻において各 AcCN 分子に周波数近似式 $\omega(E_N, E_C)$ を適用しその瞬間の周波数を得て、考える構造パラメータと周波数 ω について分布を数えクラスタ構造と周波数の関係を確認した。最近接水分子を考え、 $\angle CNH$ と ω の分布を数えたものを図 4 に示す。

水素結合が形成される状況ではニトリル基上にかかる電場は大きくなる。一方で水素結合は形成していないが双極子相互作用がある状況や非プロトン性極性溶媒中など、電場が大きい水素結合がない環境も十分考えられる。そのような場でも、分子振動や光学的性質において電場を十分に考慮する必要があるかどうか、これらのデータから考察する。

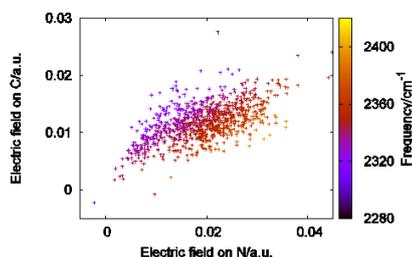


図 1 電場（縦軸：C 上、横軸：N 上）と周波数（カラーバー）の関係

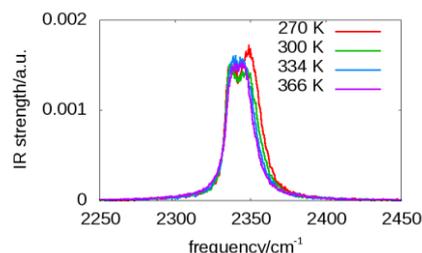


図 3 計算された赤外スペクトル

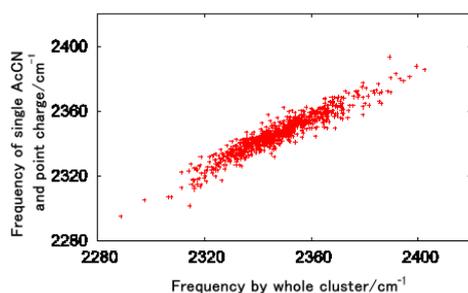


図 2 周囲の原子について、原子軌道を持たせた時（縦軸）と点電荷のみとした時（横軸）の周波数の差

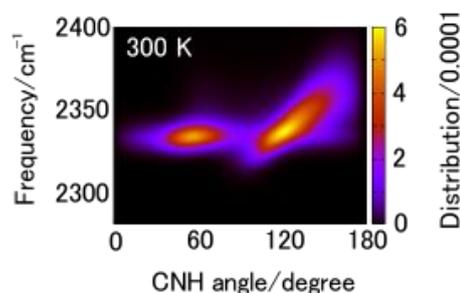


図 4 角 CNH と周波数の出現頻度

⁵ Auer, B. M., & Skinner, J. L. (2008). The Journal of chemical physics, 128, 224511.

3P095

交換ホール関数に基づく QM/MM 法における交換反発ポテンシャルの計算

(東北大院・理) ○海野 悟、高橋 英明*、森田 明弘

Calculation of exchange repulsion energy in QM/ MM simulation
based on exchange hole function

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Satoru Umino, Hideaki Takahashi*, Akihiro Morita

【序】 凝縮系の化学過程のシミュレーションにおいて、量子/古典ハイブリッドの QM/ MM 法は極めて有効な手段である。通常の QM/ MM 計算では QM-MM 間の交換反発ポテンシャルは、Lennard-Jones ポテンシャルや Buckingham ポテンシャルのような古典力場によって記述される。具体的には、QM 系のサイズパラメータは古典力場中の該当する原子のサイズパラメータで取られる。この方法は、通常の QM 分子については、比較的うまく機能するが、イオンや励起状態、遷移状態に対してはうまく機能しない場合が多い。従って、QM 系の波動関数から非経験的にサイズパラメータを決定することが望まれる。最近、我々は、QM 系の波動関数から分子外縁部において Becke-Roussel[1]らの Slater 型の交換ホール関数を構築し、これを交換コア関数として指数関数型の交換反発ポテンシャルのサイズパラメータを計算する新規な方法を開発した[2]。本研究では、この手法を溶媒和自由エネルギーを計算する方法に拡張したので報告する。

【理論と方法】 QM 系について、KS-DFT 法による 1 電子波動関数のセット $\{\varphi_i\}$ が得られているとする。すると、ある参照点 \mathbf{r}_2 周りの交換ホール関数 $\rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ は 1 次の密度行列を用いて次のように表現される。

$$\rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_2)} |\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_2)} \left| \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \right|^2 \quad (1)$$

他の原子と接するような QM 分子の外縁部に参照点 \mathbf{r}_2 を置くと、 \mathbf{r}_2 においては QM 系のある特定の軌道のみが有意な値を持ち、その他の軌道の密度行列への寄与が実質的に無視できるだろう。すると、軌道 φ_a について

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1) \cong \frac{1}{\varphi_a(\mathbf{r}_2)} [\rho(\mathbf{r}_2) \rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)]^{\frac{1}{2}} = \rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

が得られる。式(2)より、QM 分子の外縁部 \mathbf{r}_2 において電子密度に支配的な寄与をする波動関数 φ_a が交換ホール関数から導かれる。我々は Becke-Roussel らの方法によって \mathbf{r}_2 における Slater 型の交換ホール関数から式(3)の $\varphi_a^{\text{Slater}}$ を構築し、これを \mathbf{r}_2 に付随する交換コア波動関数とした。MM 系の相互作用点上にも同様に Slater 型の交換コア関数 $\varphi_b^{\text{Slater}}$ を置き、この 2 つの関数から指数関数型の交換反発ポテンシャルのサイズパラメータを導く。

溶媒和自由エネルギーを計算するために、上記の方法を QM/ MM-ER 法[3]に実装した。我々の方法では、溶質の交換反発ポテンシャルが通常の Buckingham 型で記述される中間状態を経由して、新規な交換コア関数で相互作用する状態へと変化させる。そうして、溶質の交換反発ポテンシャルが変化することによる自由エネルギーへの寄与を QM/ MM-ER 法の多体的な寄与 $\delta\mu$ の計算[4]に組み込む。二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ を計算する方法は従来通りである。 $\delta\mu$ を計算するために、エネルギー座標として、溶媒の運動に応じて溶質の電子密度がある分布の周りに揺らぐことによる系

全体のエネルギー変化 η_{pol} と交換反発ポテンシャルの違いにより生じる系全体のエネルギー変化 η_{ex} を導入する。 η_{pol} 及び、 η_{ex} はそれぞれ、

$$\eta_{\text{pol}} = E_{\text{dist}}[\mathbf{X}] + v_{\text{es}}(n[\mathbf{X}], \mathbf{X}) - v_{\text{es}}(\bar{n}, \mathbf{X}) \quad (3)$$

$$\eta_{\text{ex}} = v_{\text{ex}}^{\text{BR}}(\mathbf{X}) - v_{\text{ex}}(\mathbf{X}) \quad (4)$$

と定義される。式(3)において、 E_{dist} は溶質の電子密度の歪みのエネルギー、 \mathbf{X} は全溶媒分子の座標、 n は \mathbf{X} に依存して決まる溶質分子の電子密度、 \bar{n} は溶液中の溶質の平均電子密度である。 v_{es} 及び v_{ex} は、それぞれ、溶質—溶媒間の静電、及び交換反発ポテンシャルである。特に、 $v_{\text{ex}}^{\text{BR}}$ はBecke-Rousselの交換コア関数によって決まる交換反発ポテンシャルを表す。式(3)のエネルギーについて、溶液系、参照系のエネルギー分布関数 $Q_{\text{pol}}(\eta)$ 、 $Q_{\text{pol},0}(\eta)$ をそれぞれ構築し、 $\delta\mu_{\text{pol}}$ を計算する。式(4)についても同様にして、 $\delta\mu_{\text{ex}}$ を計算する。全体の多体の寄与 $\delta\mu$ は、これらの寄与の和 $\delta\mu_{\text{pol}} + \delta\mu_{\text{ex}}$ によって与えられる。

【計算の詳細】 テスト計算として、水分子をQMの溶質としてその水和自由エネルギー $\Delta\mu$ を計算した。溶質であるQM系の電子状態は実空間グリッドを基底とするKohn-ShamのDFTにより決定した。交換相関エネルギーはBLYP汎関数で計算した。QM系の実空間セルは一辺9.4Åの立方体とし、各軸方向に80個のグリッドを配置した。中間状態のQM-MM間のvan der Waals相互作用は、CummingsらのBuckingham型ポテンシャル[5]で記述した。溶媒であるMM系は499個のSPC/Eモデルの水分子で構成した。溶液の熱力学条件は300K、1.0g/cm³とした。

【結果と考察】 溶液系と参照系における、エネルギー座標 η_{pol} の分布関数 $Q_{\text{pol}}(\eta)$ 、 $Q_{\text{pol},0}(\eta)$ 、および η_{ex} の分布関数 $Q_{\text{ex}}(\eta)$ 、 $Q_{\text{ex},0}(\eta)$ を図1に示した。これらの分布関数から得られる自由エネルギーの分解項を表1にまとめた。 $\delta\mu_{\text{ex}}$ の値は-2.5 kcal/molであり、溶質の交換反発ポテンシャルが変化することによる水和への寄与が無視できないことが分かる。新規な方法によれば、QM-MM間の2体間の水素結合ポテンシャルの記述が従来のBuckingham型のそれよりも著しく改善されることが分かっており、これが、 $\delta\mu$ の安定化の主な要因である。

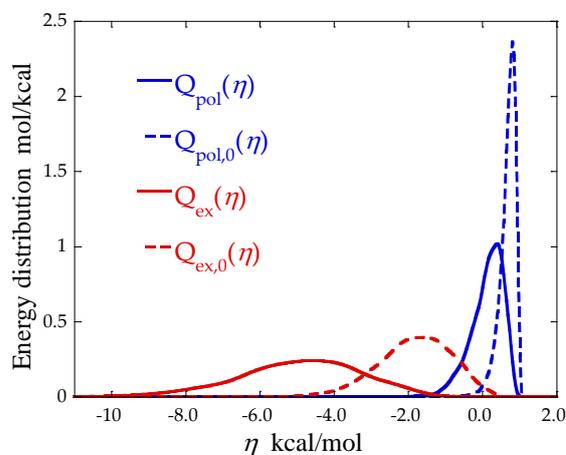


図1 エネルギー分布関数

	$\Delta\bar{\mu}$	$\delta\mu$		$\Delta\mu$	$\Delta\mu_{\text{exp}}$
		$\delta\mu_{\text{pol}}$	$\delta\mu_{\text{ex}}$		
water	-5.3	0.4	-2.5	-7.4	-6.3

表1 水の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ とその分解項 (kcal/mol)

【参考文献】

- [1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989). [2] 高橋 英明, et al. 3L05, 第17回理論化学討論会(2014). [3] H. Takahashi and N. Matubayasi, et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 39890 (2004). [4] H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 214503 (2012). [5] A. A. Chialvo and P. T. Cummings, *Fluid. Phase. Equil.* **150**, 73 (1998).

3P096

担体 AlPO_4 表面への Rh クラスタ吸着機構に関する理論的研究

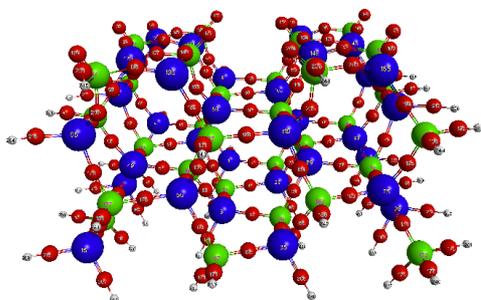
(京大・ESICB*, 京大・福井センター*) ○酒井章吾*, 松井正冬*, 榊茂好*,**

Theoretical Studies on the Adsorption Mechanisms of Rh cluster on the support AlPO_4 surface

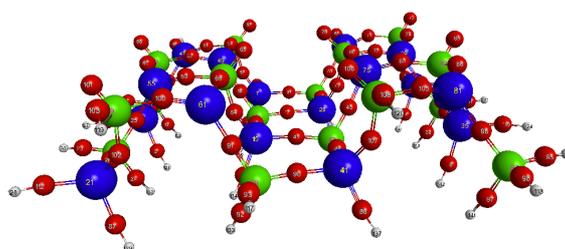
(Kyoto Univ. ESICB*, Kyoto Univ. Fukui Center**) Shogo Sakai*, Masafuyu Matsui*,
Shigeyoshi Sakaki***

[序] 金属担持触媒の活性は担体と金属の相互作用によることが知られており、担体としての AlPO_4 はゼオライト等に比べ Rh クラスタの触媒効果が非常に良いことが最近報告されており、先にスラブモデルを用いた平面波 DFT 計算において担体 AlPO_4 への Rh クラスタの吸着に対し大きな安定化エネルギーが得られることを示した。今回、我々は先に報告した計算結果を基に AlPO_4 の吸着部分の種々のクラスタモデルを用い、Rh クラスタの吸着機構について調べた。

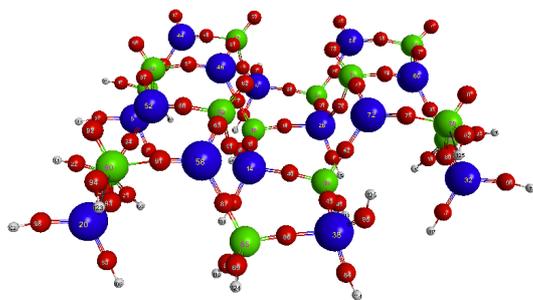
[計算方法およびモデル] 計算方法としては B3LYP 密度汎関数法、基底関数としては LanL2DZ に Al および P に d 軌道を加えたものを用いた。 AlPO_4 のクラスタモデル



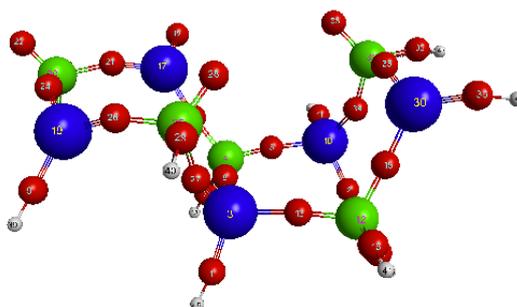
(A) 2層構造のモデル



(B) 一層構造モデル



(C) 8-リングモデル



(D) 2-リングモデル

として (A) 二層構造 (264 原子)、(B) 一層構造 (144 原子)、(C) 8-リングモデル

(126 原子)、(D) 2-リングモデル (48 原子)、(E) 最小モデル (27 原子) の5つを用いた。

[結果および考察] 上記の5つのモデルにおける Rh_2 吸着エネルギー (ΔE) を求めた。その結果、最小モデル以外のモデルでの吸着エネルギーは約 82 – 87 Kcal/mol であり、最小モデル以外ではほぼ一定であった。これは吸着エネルギーがクラスターのサイズに依

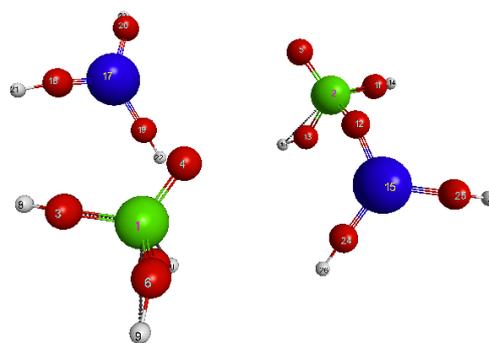
存せず、ローカルな相互作用から生じている。最小モデルでの Rh_2 の吸着エネルギーは約 57 kcal/mol であり、他のモデルより小さかった原因について調べた。 Rh_2 の吸着は $AlPO_4$ の表面の二つの(P=)O と Al 原子の3点に Rh_2 が相互作用している。この3点の吸着前と吸着後の構造変化からこの表面で“おつまみ機構”(Pinching effects) が起こっていることが明らかとなった。

すなわち $AlPO_4$ は 12 員環の組み合わせから成り立っており、Pinching のポイントである(P=)O と Al 原子は 12 員環の対角に存在し、この原子間の構造変化が容易に起こるためだと考えられる。クラスターへの Rh_2 吸着をクラスターの構造を固定した場合の吸着エネルギー (ΔE (Fix)) を表に示す。(A) から (D) のこの吸着エネルギーは 52 – 56

Kcal/mol であり、Pinching 効果によるエネルギーは約 30 Kcal/mol に成ることが明らかになった。

$AlPO_4$ のクラスターへの水和 (OH) モデルに関し同様の吸着エネルギーを求めた。その結果、水和のない系に比べて数 kcal/mol 吸着エネルギーが大きく、これは水和間の水素結合により Pinching の構造変形エネルギーを小さくしたためと考えられる。

以上のように $AlPO_4$ の担体としての働きを大きくしている原因はこの構造による Pinching effects が大きいためと考えられる。



(E) 最小モデル

表 1. 吸着エネルギー (Kcal/mol)

モデル	ΔE	ΔE (Fix)
(A)	87.1	51.7
(B)	86.2	55.6
(C)	82.7	52.7
(D)	82.1	55.5
(E)	57.5	41.0

3P097

両親媒性を持つ有機分子の自己組織化および包接の分子動力学シミュレーション

(京都大院・理)○田中大地、内田芳裕、林重彦

Self-assembly of amphiphilic organic molecular and capsuling simulation

(Kyoto Univ.)○Daichi Tanaka, Yoshihiro Uchida, Shigehiko Hayashi

【序】

近年、水中で自己組織化するアントラセン環を含む両親媒性の有機分子が合成され、形成された自己組織化ミセル中に非水溶性の疎水性有機分子を包接することが観測された¹。このような自己組織化分子の包接により、従来出来なかった化学反応の実現などが期待される。しかし、このような包接については微視的な観測はされていないが、分子動力学計算により包接などの過程を見ていくことが可能である。しかし、このようなアントラセン環を含む分子(図 1)はアントラセン環とベンゼン環がビフェニル様に結合しており、 π 軌道共役と立体障害の打ち消し合いにより環の間の回転が緩いため、柔らかいと期待される。そのため、分子動力学計算で用いる分子内構造力場パラメータの決定に注意する必要がある。そのため、電子状態計算により構造力場パラメータの決定を行い、さらに決定したパラメータを用いて分子動力学計算を行い自己組織化の過程や包接の過程をシミュレートする。

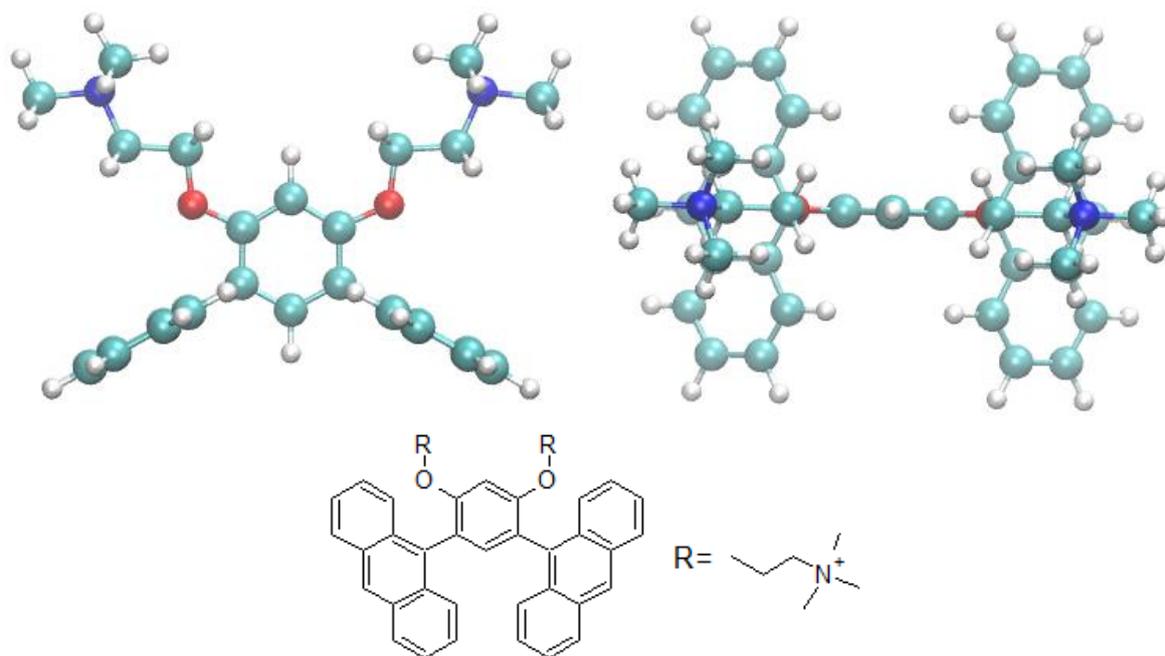


図 1. Overview and structural diagram

【計算方法】

(1) 構造力場パラメータ決定

アントラセン環とベンゼン環の結合部分での rocking 二つ、wagging 二つ、torsion 一つのパラメータの決定のため、図 1 の分子からニトロ基を含む側鎖を取り除いた分子(図 2)に対し電子状態計算を、密度汎関数 M06-2X を用いた DFT/6-31G* レベルによりエネルギー曲線を求めた。

¹ Kei Kondo, Akira Suzuki, Munetaka Akira, and Michio Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2308

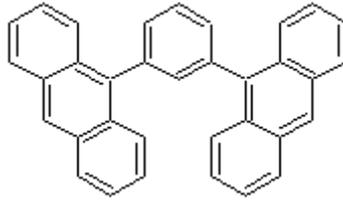


図 2. Overview and structural diagram

得られたエネルギーのグラフは下の通りである。

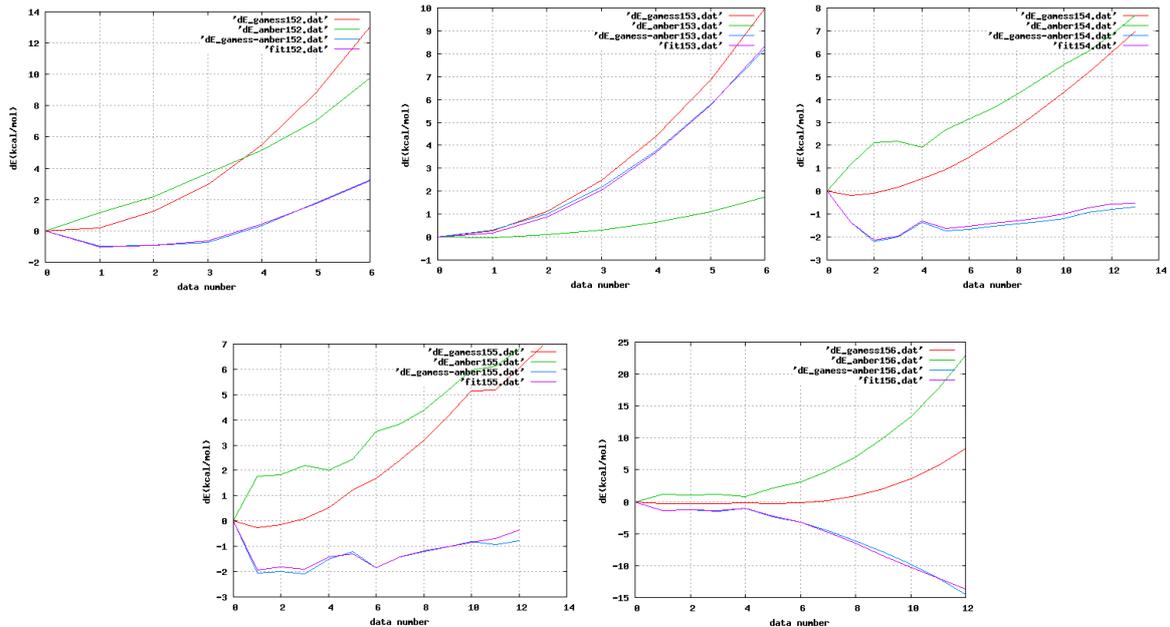


図 3. エネルギー図

これは、得られたエネルギー曲線(赤線)からフィッティングする自由度以外によるエネルギー(緑線)を引いたもの(式 1, 図 3 青線)を解析関数(式 2, 図 3 紫線)でフィッティングを行った。

$$E(\mathbf{R}_i) = E_{QM}(\mathbf{r}_i) - E_{MM}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) \quad \dots (式 1)$$

$$\tilde{E}(\mathbf{R}_i) = \sum_{angles} K_{\theta} \Delta\theta^2 + \sum_{torsion} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad \dots (式 2)$$

(2)分子動力学計算

計算条件の設計のために図 1 の分子を電子状態計算で構造最適化し、その構造から結合情報などを作った。上述のパラメータについてはここで変更を行った。これらの情報を用い分子動力学計算を行い自己組織化の過程を見ていくが、主に自己組織化する分子の数や構造などに注目する。例として下図(図 4)のように 4 分子での自己組織化が確認されている。

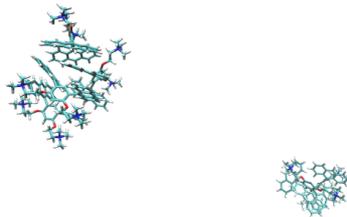


図 4. 図 1 の分子を 6 つ入れた系のスナップショット

計算方法の詳細や結果などは当日発表する。

3P098

電子相関エネルギーの外挿法: CBS(sDT)

(早大先進理工¹, 太陽誘電株式会社², 早大理工研³, JST-CREST⁴, 京大 ESICB⁵)

○大越昌樹¹, 渥美照夫², 中井浩巳^{1,3-5}

Calibrated Extrapolation of Correlation Energies to Complete Basis Set Limit: CBS(sDT)

(Grad. Sch. of Adv. Sci. and Eng., Waseda Univ.¹; Taiyo Yuden Co., Ltd.²;

RISE, Waseda Univ.³; JST-CREST⁴; ESICB, Kyoto Univ.⁵)

○Masaki Okoshi¹, Teruo Atsumi², Hiromi Nakai^{1,3-5}

【緒言】

量子化学計算では、計算精度と計算コストのトレードオフのもと基底関数や電子相関法などの計算方法がしばしば選択される。Helgaker ら¹は、Dunning の correlation-consistent (cc)基底関数では基数 X に対して Hartree-Fock (HF)エネルギーが指数関数的に、電子相関エネルギーが X^3 で、それぞれ完全基底関数(CBS)極限に収束することを見出した。この関係を用いると、比較的低い計算コストで高い計算精度が達成されるため、モデルケミストリーの手法として利用されている。その一方で、電子相関エネルギーの $X=2$ の結果は、 $X=3-6$ による漸近曲線から大きく外れ、外挿に用いるには不適切であることも知られている。これに対し、パラメータの導入などにより DZ ($X=2$)及び TZ ($X=3$)レベルによる外挿(CBS(DT))を改善する試みがなされてきた^{2,3}。本研究では、新たに2種類の外挿法(CBS(sDT), CBS(SC-DT))を提案し、その有効性を数値的に確認した。

【理論】

(I) 従来法 Helgaker らは X^3 に比例した電子相関エネルギーの外挿を提案した。

$$E[X] = E_{\text{CBS}}^{\text{HKKN}}[X, X+n] + b[X, X+n]X^{-3} \quad (1)$$

$$E_{\text{CBS}}^{\text{HKKN}}[X, X+n] = \frac{(X+n)^3 E[X+n] - X^3 E[X]}{(X+n)^3 - X^3} \quad (2)$$

ここで、 $E[X]$ は X に対する電子相関エネルギー、 E_{CBS} は CBS 極限における電子相関エネルギーの推定値、 b は未知変数である。式(1), (2)は2つの独立な($X, E(X)$)の組によって解析的に求まる。CBS 外挿の高精度化のために、Huh と Lee²及び Bakowies³により、それぞれ式(3)及び(4)が提案された。

$$E_{\text{CBS}}^{\text{HL}}[X, X+n] = \frac{(X+n+\gamma)^3 E[X+n] - (X+\gamma)^3 E[X]}{(X+n+\gamma)^3 - (X+\gamma)^3} \quad (3)$$

$$E_{\text{CBS}}^{\text{B}}[X, X+n] = \frac{(X+n)^\beta E[X+n] - X^\beta E[X]}{(X+n)^\beta - X^\beta} \quad (4)$$

ここで、分子群に対する数値検証から、 $X=2, n=1$ において式(3)中の γ は、MP2 と CCSD(T) に対してそれぞれ 1 及び 1/2、また式(4)中の β は MP2 と CCSD に対して、それぞれ 2.24 及び 2.49 と決定されている。

(II) CBS(sDT) CBS(sDT)では、DZ における基数 $X=2$ をスケールすることにより CBS 極限の見積りを補正する。

$$E_{\text{CBS}}^{\text{sDT}} = \left. \frac{(X+1)^3 E[X+1] - (\bar{s}X)^3 E[X]}{(X+1)^3 - (\bar{s}X)^3} \right|_{X=2} \quad (5)$$

ここで、スケール因子 \bar{s} は予め適当な分子群に対して次式から決定した s の平均値とする。

$$E_{\text{CBS}}^{\text{HKKN}}[3,4] = \frac{(X+1)^3 E[X+1] - (sX)^3 E[X]}{(X+1)^3 - (sX)^3} \Big|_{X=2} \quad (6)$$

(III) CBS(SC-DT) CBS(SC-DT)では、係数 b を最適化することにより CBS 極限の見積りを補正する。

$$E_{\text{CBS}}^{\text{SC-DT}} = E[X] - b^{\text{SC-DT}} X^{-3} \Big|_{X=3} \quad (7)$$

係数 b は系に大きく依存するが、予備検討より次の線形の関係が成り立つことを見出した。

$$b[3,4] = \alpha b[2,3] + \delta \quad (8)$$

ここで、 α と δ は分子種によらないパラメータである。任意の系に対しては、適当な分子群に対して最適化されたパラメータ α_{opt} と δ_{opt} を用いて $b^{\text{SC-DT}}$ を決定する。

$$b^{\text{SC-DT}} = \alpha_{\text{opt}} b[2,3] + \delta_{\text{opt}} \quad (9)$$

【数値検証】 CBS(sDT) で用いるパラメータ \bar{s} 及び CBS(SC-DT) で用いる α_{opt} , δ_{opt} を、Gaussian 3X セットに含まれる 223 分子を用いて、cc-pVXZ 基底関数系に対して決定した。CCSD(T) に対しては、このうち 148 分子を用いた。Table 1 に $2\bar{s}$ の平均値 $2\bar{s}$ と標準偏差 σ を示す。いずれの場合にも、 $2\bar{s} > 2.0$ となった。これは $X=2$ における相関エネルギーの過大評価を意味する。また、 σ は最大で 0.051 であった。Table 2 に α_{opt} , δ_{opt} 及び、最小自乗フィッティングの決定係数 (R^2 値) を示す。いずれの場合にも、 $R^2 \geq 0.987$ の良好な相関が得られた。

Fig. 1 に水分子の MP2 相関エネルギーにおける、各外挿法の振舞いを示す。実線、破線、点線は、それぞれ各方法論による外挿曲線、最小自乗フィッティングによって最適化された $E_{\text{CBS}}^{\text{HKKN}}[3-6]$ 、 $E_{\text{CBS}}^{\text{HKKN}}[2,3]$ に対応する外挿曲線である。

各方法論のパフォーマンスを Gaussian 3X セットに対して検証した (Table 3)。CBS(sDT) 及び CBS(SC-DT) において、CBS(3, 4) からの平均絶対偏差 (MAD) が著しく減少した。特に CBS(SC-DT) ではいずれの電子相関法に対しても、最小の MAD を与えた。

Table 1. Average values and standard deviations of $2s$ for CBS(sDT).

	MP2	CCSD	CCSD(T)
$2\bar{s}$	2.174	2.121	2.115
σ	0.024	0.045	0.051

Table 2. Fitting parameters, α_{opt} and δ_{opt} (kJ/mol), and coefficients of determination, R^2 , for CBS(SC-DT).

	MP2	CCSD	CCSD(T)
α_{opt}	1.502	1.426	1.443
δ_{opt}	-152.0	-376.0	-386.5
R^2	0.993	0.987	0.990

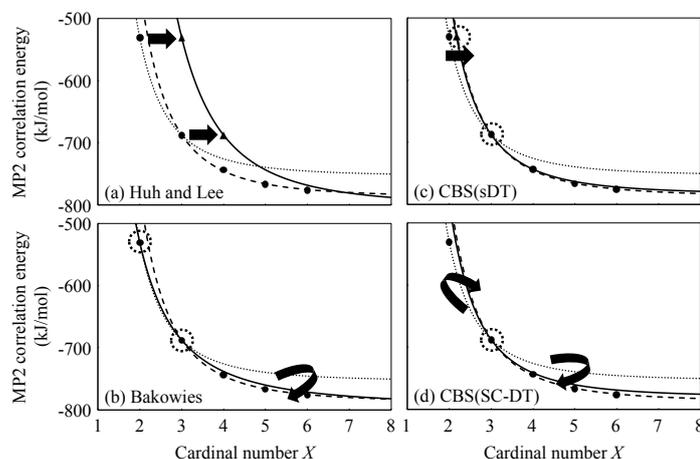


Figure 1. Asymptotic behaviors of MP2 correlation energies of H_2O in CBS methods.

Table 3. MADs (kJ/mol) from CBS(3, 4).

	HKKN	HL	Bakowies	CBS(sDT)	CBS(SC-DT)
MP2	73.8	42.1	21.8	7.7	7.5
CCSD	49.9	149.6	11.6	11.1	10.5
CCSD(T)	41.8	126.3	10.1	10.8	8.5

[1] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *JCP* **106**, 9639 (1997). [2] S.B. Huh, J.S. Lee, *JCP* **118**, 3035 (2003). [3] D. Bakowies, *JCP* **127**, 084105 (2007). [4] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, J.A. Pople, *JCP* **114**, 108 (2001).

3P099

混合溶媒中における歯車状両親媒性分子の動的特性に関する理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合文化**, 産総研***)

○増子貴子*, 平岡秀一**, 長嶋雲兵***, 立川仁典*

Theoretical analysis of dynamic feature for self-assembled nanocube in aqueous methanol solution

(Yokohama City Univ.*, The Univ. of Tokyo**, AIST***)

○Takako Mashiko*, Shuichi Hiraoka**, Umpei Nagashima***, Masanori Tachikawa*

【序】 平岡らは、歯車状両親媒性分子(1: R=CH₃)

は一義的に立方体のナノキューブ(1₆)に自己集合

するが、CH₃基を全てH原子に置換した分子(2:

R=H)は自己集合しないこと(Fig. 1), また、分子1

は25%含水メタノール溶媒では自己集合するが、

メタノール純溶媒での分子1や2は自己集合しない

ことを実験的に見出した[1, 2]. 小関らは分子軌道

および分子動力学(MD)計算により、孤立ナノキューブ

1₆と2₆の安定性を議論した[3, 4]. その結果、

分子軌道計算から、分子間においてはπ-π相互作用

よりもCH-π相互作用が強く、1₆は2₆に比べてエネルギー的に安定であることが分かった[3].

また、MD計算により、1₆, 2₆共に温度上昇に伴って内部体積が大きくなるが、1₆は2₆よりもより

高温領域でもナノキューブ構造を維持できることを明らかにした[4].

一方我々は、水およびメタノールの純溶媒中のナノキューブの安定性を、MD計算によりそれぞれ

議論してきた[5, 6]. その結果、水溶媒中のナノキューブでは、3-ピリジル基の三重スタッキング

と置換基の揺らぎが1₆よりも2₆の方が大きいこと[5], メタノール溶媒中ではメタノール溶媒分子

がナノキューブに溶媒和することでナノキューブ2₆が崩壊することを報告した[6]. そこで本研究

では、MD計算を用いて、実験と同一条件である25%含水メタノール溶媒におけるナノキューブ

1₆の安定性に関する研究を行った。

【計算の詳細】 ナノキューブ1₆に対するMD力場にはGeneral AMBER force field

(GAFF)を、電荷はRESP電荷を使用した。気相中で最適化した1₆の周囲にSPC/E

水溶媒とff99SBメタノール溶媒からなる25%含水メタノール溶媒を配置し、溶

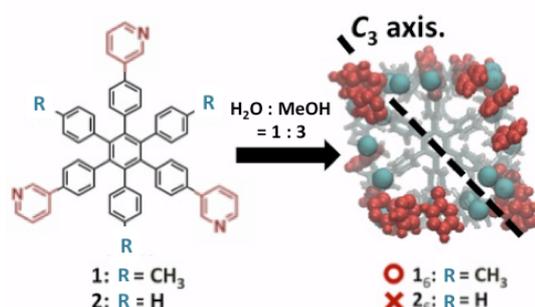


Fig. 1 メチル基をもつ歯車状両親媒性分子(1)のみ25%含水メタノール溶媒中にて

C₃対称軸を持つナノキューブ(1₆)に自己集合する。ここで、赤で示したのが3-ピリジル

基、シアンで示したのが置換基Rである。

分子軌道計算から、分子間においてはπ-π相互作用よりもCH-π相互作用が強く、1₆は2₆に比べてエネルギー的に安定であることが分かった[3].

また、MD計算により、1₆, 2₆共に温度上昇に伴って内部体積が大きくなるが、1₆は2₆よりもより

高温領域でもナノキューブ構造を維持できることを明らかにした[4].

一方我々は、水およびメタノールの純溶媒中のナノキューブの安定性を、MD計算によりそれぞれ

議論してきた[5, 6]. その結果、水溶媒中のナノキューブでは、3-ピリジル基の三重スタッキング

と置換基の揺らぎが1₆よりも2₆の方が大きいこと[5], メタノール溶媒中ではメタノール溶媒分子

がナノキューブに溶媒和することでナノキューブ2₆が崩壊することを報告した[6]. そこで本研究

では、MD計算を用いて、実験と同一条件である25%含水メタノール溶媒におけるナノキューブ

1₆の安定性に関する研究を行った。

【計算の詳細】 ナノキューブ1₆に対するMD力場にはGeneral AMBER force field

(GAFF)を、電荷はRESP電荷を使用した。気相中で最適化した1₆の周囲にSPC/E

水溶媒とff99SBメタノール溶媒からなる25%含水メタノール溶媒を配置し、溶

媒のみ構造最適化を行った。次に、周期境界条件のもとで溶媒の密度を実験値に合わせるように *NPT* 計算を行った。その後、本計算として、温度を 300 K に設定し、2 フェムト秒刻みで 1,000,000 ステップ (2 ナノ秒) の *NVT* 計算を実行した。なお計算には AMBER9[7]を用いた。

【結果】 Fig. 2 には、25%含水メタノール混合溶媒の成分である (a)水分子の O 原子と置換基 R(CH₃基)の C 原子との動径分布関数 (RDF), および (b)メタノール分子の O 原子と CH₃ 基の C 原子との RDF を示した。ここで Me1 と Me2 はナノ

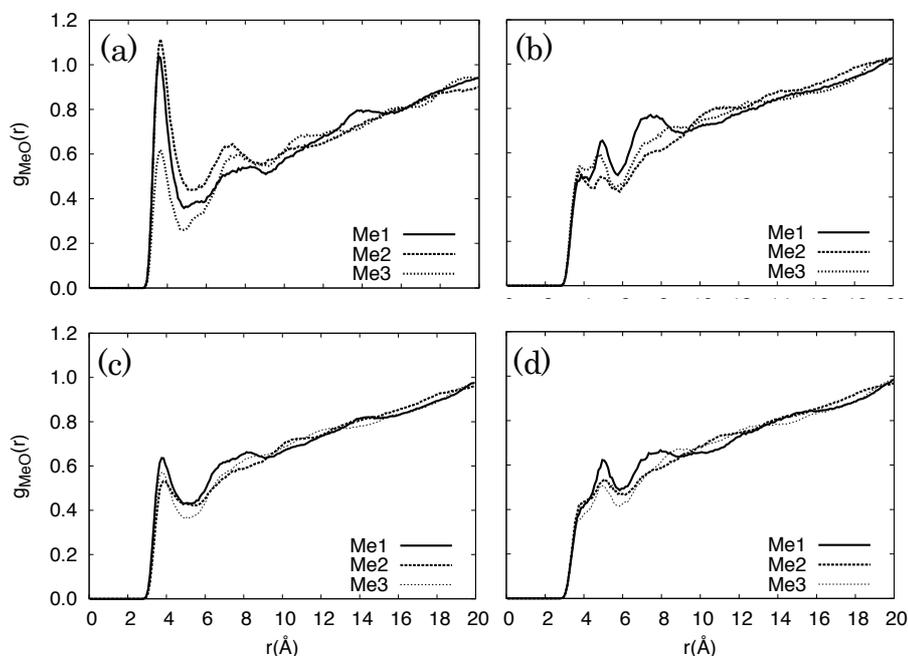


Fig. 2 25%含水メタノール混合溶媒中の **1₆** の置換基 R (CH₃ 基) の C 原子と水溶媒(a)およびメタノール溶媒(b)の O 原子間の RDF である。また、水およびメタノールの純溶媒中の **1₆** の CH₃ 基の C 原子間の水溶媒(c)およびメタノール溶媒(d)の O 原子間の RDF である。

基であり、Me3 は C₃ 対称軸上に位置する CH₃ 基である (Fig. 1)。Fig. 2(a)および(b)の第一ピークを比較すると、**1₆** の CH₃ 基にはメタノール溶媒よりもむしろ水溶媒が集まっていることが示唆される。一方、Fig. 2(c)[5] および(d)[6]には、溶媒が水およびメタノールの純溶媒である場合の RDF を示す。混合溶媒中のメタノール溶媒に関する RDF (Fig. 2(b)) は純溶媒の RDF (Fig. 2(d)) と概形が類似している。一方で水溶媒においては、純溶媒の RDF (Fig. 2(c)) よりも混合溶媒の RDF (Fig. 2(a)) の方が、第一ピークのピーク強度が大きくなった。これは、混合溶媒になると、メタノール分子の影響で、相対的に CH₃ 基と水分子間の CH...O 相互作用が強まったものと考えられる。当日は、3-ピリジル基と溶媒分子間の RDF、溶媒分子間の RDF、および溶媒分布の詳細を報告する。

【参考文献】 [1] S. Hiraoka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14368 (2008). [2] S. Hiraoka, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7006 (2009). [3] J. Koseki, *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 130, 1055 (2011). [4] J. Koseki, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 10, 1002 (2012). [5] T. Mashiko, *et al.*, *Chem. Lett.*, 43(3), 366 (2014). [6] T. Mashiko, *et al.*, *Mol. Sim.*, (2014), accepted. [7] D. A. Case, *et al.*, AMBER9, 9th ed., University of California: San Francisco, (2006).

かご状チタン酸化物 (Ti-T₁₂) の分子内エチレン酸化反応の理論的研究

(群馬大院・理工)○中田 茂行、駒形 洋輔、工藤 貴子

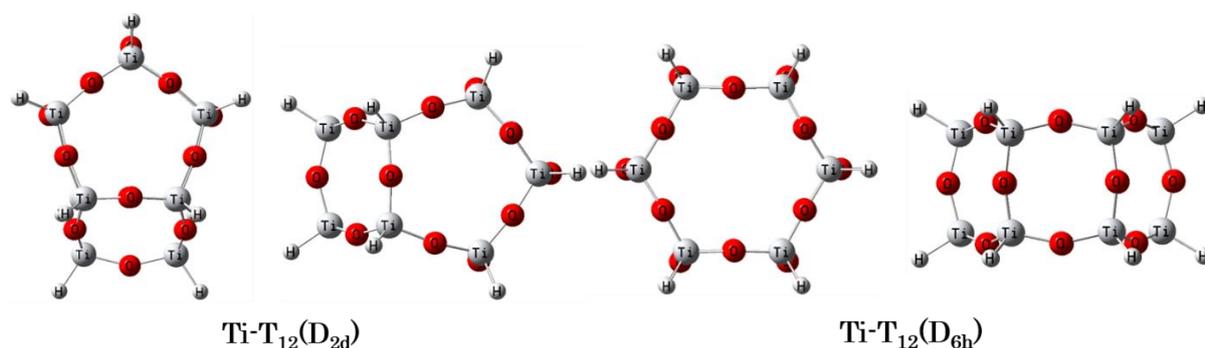
Theoretical Study of the Oxidation Reaction of Ethylene
inside Titanosilsequioxane (Ti-POSS)

(Graduate School of Science and Technology, Gunma University)

○Shigeyuki Nakada, Yosuke Komagata and Takako Kudo

<緒言> Ti-O 結合を有するチタン酸化物は、オレフィンの酸化反応の有用な触媒として知られる。しかしながら、表面部分 (二次元的) における酸化反応は数多く研究されているが、四方を Ti-O 結合で囲まれた三次元的な空間内における酸化反応は確認されていない。そこで、本研究では三次元での酸化反応の実現のため、シロキサン結合を骨格とするかご状シルセスキオキサン (POSS) の骨格原子であるケイ素をチタンに置換した、チタノシルセスキオキサン ((HTiO_{1.5})₁₂, Ti-T₁₂) を用いる事にした。そして、そのかご構造を利用した酸素原子・分子による分子内エチレン酸化反応の反応機構について、量子化学計算により明らかにする事を目的とした。

反応に影響を及ぼす因子として、まずは、酸素原子・分子の一重項状態、三重項状態による違いを比較した。さらに、ホスト分子である Ti-POSS の特徴を明らかにするために、包摂化合物 (生成物) の安定性に関するケイ素およびチタン・ケイ素混合類縁体 (Si-T₁₂、Si₆Ti₆-T₁₂) との比較をおこなった。加えて、Ti-T₁₂ には、10 員環面を持つ D_{2d} 体と 12 員環面を持つ D_{6h} 体の二種類の異性体が存在する。これらの異性体のかご構造の影響についても調べた。

図1 Ti-T₁₂ D_{2d}体と D_{6h}体の構造 (上面と側面からみた構造)

<計算方法> プログラムは Gaussian09 を用いた。分子構造の最適化は HF レベルで行い、一重項状態の系には RHF を、三重項状態の系は UHF を用いた。また、生成物における Ti-T₁₂ の骨格とエチレン酸化生成物との相互作用は電子相関を取り入れた MP2 法を用いてエネルギー分割法により解析した。基底関数は 6-31G*を用いた。すべての構造に対して基準振動解析を行い、遷移状態から反応経路を決定するために IRC 計算を行った。

<結果と考察>

D_{2d}体とD_{6h}体の構造とエチレン包摂化の比較 D_{2d}体は10員環面4つと8員環面4つから構成されるのに対して、D_{6h}体は12員環面2つと8員環面6つから構成される(図1参照)。エネルギーを比較するとD_{2d}体の方が約5kcal/mol(HF/6-31G*)安定化していることが判明した。これはケイ素のPOSSと同様の傾向である。しかし、エチレン包摂化反応を比べると生成物や遷移状態はD_{6h}体の方が安定化している。これはD_{6h}体の方が内部の空間が大きく、エチレンを包摂化した場合に反発するエネルギーが小さいためであると考えられる。

酸素原子による酸化反応 一重項状態での酸化反応は、¹OがTi-T₁₂の骨格と作用しながら多段階的に反応が進行していき、内部のエチレンを酸化してエポキシドを生成することが判明した。この反応の酸化剤は、挿入した¹Oではなく、骨格Ti-O結合の酸素が挿入酸素と置換して内部に押し出されたものであることが分かった。これに対して、三重項状態での反応は、³Oが骨格Tiと反応せずにT₁₂内に侵入し、一重項とは異なる生成物を与える吸熱反応であることが分かった。

酸素分子による酸化反応 一重項状態での酸化反応は、Ti-T₁₂の骨格は、O₂分子の結合を開裂する(O₂活性化)のに非常に大きな役割を果たすことが分かった。また、得られた生成物はかご外部のものより安定化している。このことから、Ti-T₁₂のエチレン酸化促進剤としての有用性がうかがえる。一方で、三重項状態のO₂はOと同様に骨格Tiとの相互作用がみられず、T₁₂に侵入した場合、空間的な反発を緩和出来ずエネルギー的に不利であることが判明した。

ケイ素およびチタン・ケイ素混合類縁体(Si-T₁₂、Si₆Ti₆-T₁₂)との比較 かご構造を構成する元素(チタンとケイ素)が生成物の安定性に及ぼす影響を比較するために、以下の方法で変形エネルギー、相互作用エネルギー、包摂化エネルギーを求めた。

- ・変形エネルギー = (生成物のかごの骨格のエネルギー) - (構造最適化されたかごのエネルギー)
- ・相互作用エネルギー = (包摂体全エネルギー) - (変形したかご骨格のエネルギー+包摂される化学種のエネルギー)
- ・包摂化エネルギー = (変形エネルギー) + (相互作用エネルギー)

これらの結果から、Ti-T₁₂はケイ素あるいはケイ素・チタン混合類縁体と比較して、変形エネルギーは小さく、また、ホスト-ゲスト間での相互作用エネルギーが大きいため、その結果包摂体が安定化している事が明らかとなった。特に一重項Ti骨格の生成物ではその傾向が顕著にみられることが分かった。

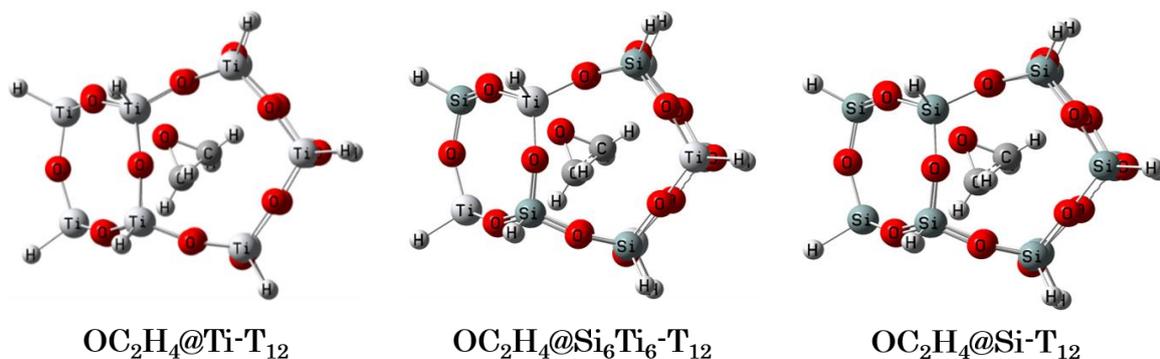


図2 OC₂H₄@Ti-T₁₂、OC₂H₄@Si₆Ti₆-T₁₂、OC₂H₄@Si-T₁₂の構造

<参考文献> Y. Komagata, T. Iimura, N. Shima and T. Kudo, *Int. J. Pol. Sci.*, **2012**, ID 391325 (2012).